

QUANTENMECHANIK II

Sommersemester 2007

Matthias R. Gaberdiel

Institut für Theoretische Physik

ETH-Hönggerberg

CH-8093 Zürich

Email: gaberdiel@itp.phys.ethz.ch

Inhaltsverzeichnis

1	Streutheorie	5
1.1	Potentialstreuung	5
1.2	Wirkungsquerschnitt	8
1.3	Interlude: Kastenpotential	9
1.3.1	Sphärische Besselfunktionen	10
1.3.2	Gebundene Zustände	12
1.3.3	Streulösungen	13
1.3.4	Der Grenzfall der harten Kugel	14
1.3.5	Ebene Wellen	15
1.4	Partialwellen-Entwicklung	17
1.4.1	Optisches Theorem	18
1.5	Born'sche Näherung	19
1.5.1	Beispiele	20

1.5.2	Streuphasen in Born'scher Näherung	20
1.6	Coulomb-Streuung	21
2	Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung	23
2.1	Maxwell-Gleichungen und elektromagnetische Strahlung	23
2.2	Die Wechselwirkung mit der Materie	25
2.2.1	Photon-Absorption	27
2.3	Matrix-Element in der Dipolnäherung	28
2.3.1	Dipol-Summenregel	29
2.4	Quantisierung des Strahlungsfeldes	30
2.4.1	Kanonische Quantisierung	30
2.4.2	Feldoperatoren	32
2.4.3	Photon-Absorption und -Emission	32
2.5	Absorption und Emission von Photonen nach Einstein	33
2.5.1	Spontane Emissionsrate im Wasserstoff-Atom	35
2.6	Lichtstreuung	36
2.6.1	Der erste Ordnung Beitrag	36
2.6.2	Zweite Ordnung	38
3	Identische Teilchen	41
3.1	Zustände und Observable von identischen Teilchen	41
3.1.1	Zusammengesetzte Systeme	43
3.2	Symmetrisierung und Anti-Symmetrisierung	44
3.3	Wellenfunktion nicht-wechselwirkender identischer Teilchen	46
3.3.1	Grundzustand für Bosonen und Fermionen	47
3.4	Streuung identischer Teilchen	47
3.4.1	Identische Bosonen ohne Spin	48
3.4.2	Identische Spin 1/2 Fermionen	49
3.5	Zopfgruppenstatistik und Anyonen	51
4	Zweite Quantisierung	54
4.1	Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren	54
4.1.1	Bosonen ohne Spin	54
4.1.2	Fermionen mit Spin 1/2	56
4.2	Feldoperatoren	57
4.2.1	Fockraum	60
4.3	Observablen in der 2. Quantisierung	60
4.3.1	Teilchenzahldichte	61
4.3.2	Weitere Operatoren	62
4.3.3	Feldgleichungen	63
4.3.4	Freie Felder	64

5	Korrelationsfunktionen und Anwendungen	66
5.1	Korrelationsfunktionen für Fermionen	66
5.1.1	Einteilchen Korrelationsfunktion	67
5.1.2	Paarkorrelationsfunktion	68
5.2	Grundzustandsenergie des Elektronengases	69
5.2.1	Wigner-Kristall	72
5.3	Korrelationsfunktionen für Bosonen	72
5.3.1	Hanbury-Brown und Twiss-Experiment	74
6	Atome und das Periodensystem	76
6.1	Thomas-Fermi-Näherung	76
6.2	Hartree-Näherung	78
6.3	Hartree-Fock-Näherung	79
6.4	Das Periodensystem	81
6.4.1	Chemische Eigenschaften	83
6.5	Hund'sche Regeln	84
7	Quantenstatistik	87
7.1	Die Postulate der Quantenstatistik	87
7.2	Dichtematrix	89
7.3	Die Ensembles der Quantenstatistik	91
7.3.1	Das kanonische Ensemble	91
7.3.2	Das grosskanonische Ensemble	92
7.4	Ideale Gase: das mikrokanonische Ensemble	93
7.4.1	Entropie	96
7.5	Ideale Gase: das kanonische und grosskanonische Ensemble	98
7.6	Das ideale Bose Gas und Bose-Einstein Kondensation	100
8	Pfadintegral Beschreibung	102
8.1	Der Phasenraum und die kanonische Quantisierung	102
8.2	Feynman-Kac Formel	104
8.2.1	Die Interpretation als Pfadintegral	106
8.3	Der harmonische Oszillator	107

Dieses Skript basiert zum Teil auf den Vorlesungsskripten von Gianni Blatter und Manfred Sigrist, denen ich für das Überlassen der \LaTeX Quelltexte danke.

1 Streutheorie

Die Streuung von Teilchen an Potentialen oder anderen Teilchen ist ein zentrales Thema der Quantenphysik, das insbesondere auch für die Hochenergiephysik wichtig ist. Dort werden die Eigenschaften der Elementarteilchen mit Hilfe von Streuprozessen untersucht. Streuexperimente sind aber auch in der Festkörperphysik wichtig, da man damit zum Beispiel die Energiespektren oder Materialstrukturen analysieren kann. In diesem Kapitel werden wir uns auf *elastische Streuprozesse* beschränken, bei denen die Energie während des Streuprozesses erhalten ist. Ein besondere Fall davon ist die Potentialstreuung.

1.1 Potentialstreuung

Wir untersuchen hier die Situation, in der ein Teilchen, dargestellt durch eine ebene Welle (oder ein Wellenpaket), an einem Streuzentrum, dargestellt durch ein kurzreichweitiges Potential, gestreut, d.h. aus seiner Bahn abgelenkt, wird. Ein 'kurzreichweitiges' Potential ist durch die Bedingung charakterisiert, dass

$$\lim_{|\mathbf{x}| \rightarrow \infty} |\mathbf{x}|V(\mathbf{x}) = 0, \quad (1.1.1)$$

d.h. dass es schneller als $1/r$ im Unendlichen abfällt. Hierbei wurde der Koordinatenursprung als Zentrum des Potentials angenommen. Wir wollen weiterhin annehmen, dass es einen charakteristischen Radius R gibt, der die 'Reichweite' des Potentials beschreibt. Insbesondere können wir also für $r \gg R$ das Potential im wesentlichen vernachlässigen.

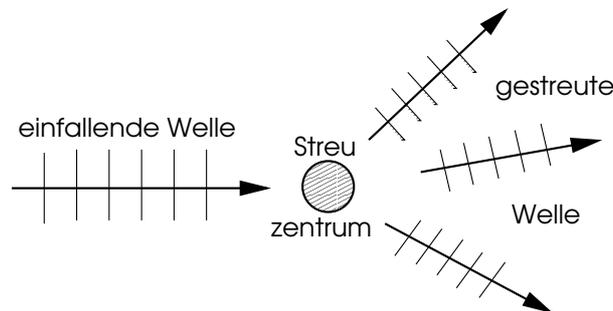


Abbildung 1: Die einfallende Welle wird an dem Streuzentrum gestreut.

Für ein solches Potential wollen wir nun die zeit-unabhängige Schrödingergleichung lösen, d.h. wir wollen die stationäre Wellenfunktion finden, die ein Teilchen in diesem Streupotential beschreibt

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E_k \right) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}). \quad (1.1.2)$$

Der Wellenvektor \mathbf{k} ist ein Parameter, der die Richtung der einfallenden ebenen Welle beschreibt. Er legt gleichzeitig die Energie $E_{\mathbf{k}}$ gemäss

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k = |\mathbf{k}| \quad (1.1.3)$$

fest. Wir erwarten, dass wir für jeden Wellenvektor \mathbf{k} eine Lösung finden können. Um diese explizit zu finden, betrachten wir die Greensfunktion $G(\mathbf{x}, k)$, die durch

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{x}}^2 + E_k \right) G(\mathbf{x}, k) = \delta^{(3)}(\mathbf{x}) \quad (1.1.4)$$

charakterisiert ist. Die tatsächliche Lösung ist dann durch die Integralgleichung

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) + \int d^3\mathbf{y} G(\mathbf{x} - \mathbf{y}, k) V(\mathbf{y}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{y}) \quad (1.1.5)$$

beschrieben, wobei $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ die Lösung der homogenen Gleichung (1.1.2) ist, d.h. die ebene Welle

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \quad (1.1.6)$$

beschreibt. Diese Integralgleichung nennt man die **Lippmann-Schwinger-Gleichung**. Es ist nicht schwer zu sehen, dass (1.1.5) zu (1.1.2) äquivalent ist: dazu wenden wir den Differentialoperator auf der linken Seite von (1.1.2) auf die Lippmann-Schwinger-Gleichung an:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{x}}^2 + E_k \right) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) &= \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{x}}^2 + E_k \right) \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \\ &\quad + \int d^3\mathbf{y} \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{x}}^2 + E_k \right) G(\mathbf{x} - \mathbf{y}, k) \right] V(\mathbf{y}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{y}) , \\ &= \int d^3\mathbf{y} \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) V(\mathbf{y}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{y}) = V(\mathbf{x}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) , \end{aligned} \quad (1.1.7)$$

was gerade mit (1.1.2) übereinstimmt.

Um diese Gleichung nun zu lösen, müssen wir zunächst die Greensfunktion bestimmen. Eine explizite Lösung erhält man durch Fouriertransformation. Dazu schreiben wir

$$G(\mathbf{x}, k) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{q} \tilde{G}(\mathbf{q}, k) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} \quad (1.1.8)$$

und wenden den Differentialoperator in der definierenden Gleichung der Greensfunktion an:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{x}}^2 + E_k \right) G(\mathbf{x}, k) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{q} \left(-\frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m} + E_k \right) \tilde{G}(\mathbf{q}, k) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} = \delta^{(3)}(\mathbf{x}) . \quad (1.1.9)$$

Die letzte Gleichung gilt also, falls

$$\tilde{G}(\mathbf{q}, k) = \frac{1}{E_k - \frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m}} = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{k^2 - \mathbf{q}^2} \quad (1.1.10)$$

ist. Damit erhalten wir also für $G(\mathbf{x}, k)$

$$\begin{aligned}
G(\mathbf{x}, k) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{q} \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}}{E_k - \frac{\hbar^2\mathbf{q}^2}{2m}} \\
&= -\frac{m}{2\pi^2\hbar^2} \int_0^\infty dq q^2 \int_1^{-1} d(\cos\theta) \frac{e^{iqr\cos\theta}}{k^2 - q^2} \\
&= \frac{m}{2\pi^2 i r \hbar^2} \int_{-\infty}^\infty dq q \frac{e^{iqr}}{k^2 - q^2}, \tag{1.1.11}
\end{aligned}$$

wobei $r = |\mathbf{x}|$. Das letzte Integral können wir nun mit Hilfe des Residuensatzes lösen. Dabei ersetzen wir das reelle q -Integral durch ein Kontour-Integral; da $r > 0$ schliessen wir das Kontour-Integral immer in der oberen Halbebene, da dort der Beitrag des grossen Halbkreises exponentiell abfällt. Der Integrand von (1.1.11) besitzt Pole bei $q = \pm k$. Diese liegen gerade auf dem Integrationsweg, und ihre Behandlung wird durch die Randbedingungen bestimmt: da wir für $r \rightarrow \infty$ eine *auslaufende* Welle erhalten wollen, müssen wir den Pol bei $q = +|k|$ mitnehmen, jenen bei $q = -|k|$ jedoch nicht. Deshalb wählen wir den Integrationsweg γ_r gemäss

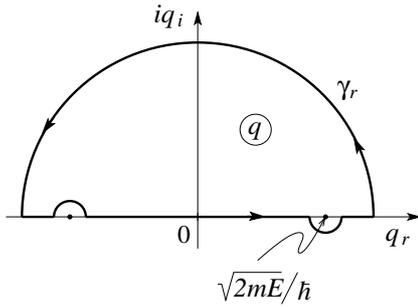


Abbildung 2: Integrationsweg in der komplexen q -Ebene. Durch einschliessen des Poles bei $q = |k| = +\sqrt{2mE}/\hbar$ garantieren wir die Asymptotik einer auslaufenden Welle $\propto \exp[i(qr - Et/\hbar)]$. Der Pol bei $q = -|k| = -\sqrt{2mE}/\hbar$ erzeugt eine einlaufende Welle $\propto \exp[-i(qr + Et/\hbar)]$. Die Wahl der Kontour wird also durch die Randbedingung festgelegt.

und erhalten damit

$$G(\mathbf{x}, k) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r}. \tag{1.1.12}$$

Diese Form kann nun in die Lippmann-Schwinger-Gleichung eingesetzt werden und wir finden damit

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{y} \frac{e^{ik|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} V(\mathbf{y}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{y}). \tag{1.1.13}$$

Natürlich haben wir (1.1.5) immer noch nicht wirklich gelöst, wir haben lediglich die Differentialgleichung unter Berücksichtigung der Randbedingungen in eine Integralgleichung umgeschrieben. In der Praxis kann man diese Gleichung nur numerisch lösen. Ausserdem können wir allgemeine Schlüsse über die Struktur des Streuvorgangs daraus ziehen.

Die genaue Wellenfunktion in der Region des Streupotentials ist kompliziert und nicht von unmittelbarem Interesse in einem Streuexperiment. Nach einem Streuprozess möchten wir nämlich das Teilchen in hinreichend grosser Entfernung vom Streuzentrum in einem

Detektor beobachten, d.h. wir interessieren uns nur für die Wellenfunktion für einen Bereich, wo $|\mathbf{x}|$ viel grösser als die Reichweite R des Potentials $V(\mathbf{y})$ ist, welches wir uns um den Koordinatenursprung zentriert denken. Daher können wir in (1.1.13) folgende Näherung einführen:

$$k|\mathbf{x} - \mathbf{y}| = k\sqrt{\mathbf{x}^2 + \mathbf{y}^2 - 2\mathbf{x} \cdot \mathbf{y}} \approx kr - k\frac{\mathbf{x}}{r} \cdot \mathbf{y} = kr - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{y} \quad (1.1.14)$$

wobei $\mathbf{k}' = k\frac{\mathbf{x}}{r}$ ($|\mathbf{y}| < R$). Daher gilt für $|\mathbf{x}| \gg R$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + \frac{e^{ikr}}{r} f(\mathbf{k}, \mathbf{k}'), \quad (1.1.15)$$

wobei

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{y} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{y}} V(\mathbf{y}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{y}) \quad (1.1.16)$$

nur von der Richtung von \mathbf{x} abhängt.

1.2 Wirkungsquerschnitt

Zur Interpretation dieses Resultats ist es illustrativ, die Wahrscheinlichkeitsstromdichte für $r \gg R$ zu analysieren. Wir erinnern uns daran, dass die Wahrscheinlichkeitsstromdichte für die Wellenfunktion ψ durch

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \quad (1.2.1)$$

definiert ist. Nun enthält die Wellenfunktion $\psi_{\mathbf{k}}$ in (1.1.15) einen Anteil der einfallenden und der gestreuten Welle. Die Stromdichten der beiden Terme in (1.1.15) separat haben die Form

$$\mathbf{j}_{\text{ein}} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} \quad (1.2.2)$$

$$\mathbf{j}_{\text{streu}} = \frac{\hbar}{2mi} \frac{1}{r^2} 2ik \nabla r |f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 + \mathcal{O}(r^{-3}) = \frac{\hbar \mathbf{k}'}{m} \frac{|f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2}{r^2} + \mathcal{O}(r^{-3}), \quad (1.2.3)$$

wobei $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ und der $\mathcal{O}(r^{-3})$ -Term von der Ableitung von \mathbf{k}' nach \mathbf{x} in $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ herkommt. Die Streustromdichte ist vom Streuzentrum aus radial nach aussen gerichtet. Für eine Kugel mit Radius $r \gg R$ ums Zentrum gilt, dass der Streustrom durch ein Raumwinkelement $d\Omega$ für grosse r (für die wir nur den führenden Term betrachten müssen) nicht von r abhängt:

$$|\mathbf{j}_{\text{streu}}| r^2 d\Omega = |\mathbf{j}_{\text{ein}}| |f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 d\Omega. \quad (1.2.4)$$

Daraus folgt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{\text{Streustrom durch } d\Omega}{\text{einfallende Stromdichte pro Fläche}} = \frac{|\mathbf{j}_{\text{streu}}| r^2}{|\mathbf{j}_{\text{ein}}|} = |f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2, \quad (1.2.5)$$

was den **differentiellen Wirkungsquerschnitt** des Streupotentials definiert. Dieses Verhältnis ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein mit Impuls \mathbf{k} einfallendes Teilchen durch das Potential in ein Raumwinkelement $d\Omega$ um die Richtung von \mathbf{k}' abgelenkt wird. Der totale **Wirkungsquerschnitt** ist das Winkelintegral von $d\sigma/d\Omega$:

$$\sigma = \int d\Omega |f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2, \quad (1.2.6)$$

d.h. die Wahrscheinlichkeit, dass das einfallende Teilchen überhaupt aus seiner Bewegungsrichtung abgelenkt wird.

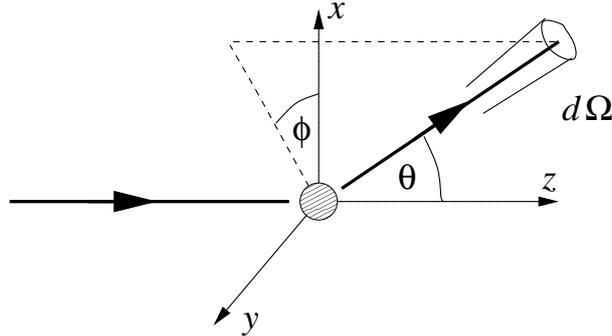


Abbildung 3: Wirkungsquerschnitt

Der ungestreute Anteil der Wellenfunktion ist nicht in $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ enthalten. Falls die Wahrscheinlichkeit für alle Richtungen identisch ist, finden wir $|f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 = \sigma/4\pi$. Für den allgemeinen Fall benötigen wir die Lösung der Lippmann-Schwinger-Gleichung, um mit (1.1.16) $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ ausdrücken zu können.

1.3 Interlude: Kastenpotential

Die nötigen Techniken, die wir im weiteren brauchen, involvieren die sphärischen Bessel- und Neumannfunktionen, die wir am Beispiel des sphärisch symmetrischen Kastenpotentials diskutieren. Das zugehörige Potential ist

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & r < a \\ 0 & r > a. \end{cases} \quad (1.3.1)$$

Die Schrödinger-Gleichung für die Radialkomponente der Wellenfunktion lautet

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + V(r) \right] R(r) = ER(r), \quad (1.3.2)$$

wobei wir den Ansatz $\psi(\mathbf{x}) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$ gemacht haben. Da das Potential stückweise konstant ist, betrachten wir zunächst die Lösung in einem Intervall konstanten Potentials mit $E > V$ und definieren

$$k = \frac{\sqrt{2m(E - V)}}{\hbar}. \quad (1.3.3)$$

Damit wird (1.3.2)

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right] R(r) = 0 . \quad (1.3.4)$$

Nach Substitution von $\rho = kr$ wird diese Gleichung

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + 1 \right] R(\rho) = 0 . \quad (1.3.5)$$

1.3.1 Sphärische Besselfunktionen

Diese Differentialgleichung kann elementar gelöst werden und führt auf die sphärische Bessel-Funktionen. Wir betrachten zuerst den Fall $l = 0$

$$\frac{d^2}{d\rho^2}(\rho R_0) + \rho R_0 = 0 , \quad (1.3.6)$$

und erhalten zwei linear unabhängige Lösungen, eine bei $\rho = 0$ reguläre Lösung

$$R_0 = \frac{\sin \rho}{\rho} , \quad (1.3.7)$$

und eine bei $\rho = 0$ singuläre Lösung

$$R_0 = -\frac{\cos \rho}{\rho} . \quad (1.3.8)$$

Für $l \neq 0$ führen wir entsprechend dem oben gefunden Verhalten bei kleinen Abständen die Substitution

$$R_l = \rho^l \chi_l \quad (1.3.9)$$

ein, und erhalten aus (1.3.5) die Differentialgleichung

$$\chi_l'' + \frac{2(l+1)}{\rho} \chi_l' + \chi_l = 0 . \quad (1.3.10)$$

Wir versuchen nun, eine Rekursionsrelation für die Lösung zu finden. Dazu differenzieren wir die Differentialgleichung (1.3.10) nochmals,

$$\chi_l''' + \frac{2(l+1)}{\rho} \chi_l'' - \frac{2(l+1)}{\rho^2} \chi_l' + \chi_l' = 0 . \quad (1.3.11)$$

Nun definieren wir $\chi \equiv (1/\rho)\chi_l'$, so dass $\rho\chi = \chi_l'$. Damit wird (1.3.11) zu

$$(\rho\chi)'' + \frac{2(l+1)}{\rho}(\rho\chi)' + \left[1 - \frac{2(l+1)}{\rho^2} \right] (\rho\chi) = 0 \quad (1.3.12)$$

was nach Anwendung der Produktregel zu

$$\chi'' + \frac{2(l+2)}{\rho} \chi' + \chi = 0 \quad (1.3.13)$$

führt. Das ist jedoch gerade die Differentialgleichung für $l + 1$. Wir schliessen also, dass

$$\chi_{l+1} = \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \chi_l \quad (1.3.14)$$

und damit also

$$\chi_l = \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \chi_0 . \quad (1.3.15)$$

Wir fassen nun die Lösungen in folgenden Definitionen zusammen: wir definieren die **sphärischen Bessel-Funktionen** durch

$$j_l(\rho) = (-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \frac{\sin \rho}{\rho} \quad (1.3.16)$$

und die **sphärischen Neumann-Funktionen** durch

$$n_l(\rho) = -(-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \frac{\cos \rho}{\rho} \quad (1.3.17)$$

Der Faktor $(-1)^l$ ist natürlich Konvention. Die niedrigsten sphärischen Bessel-Funktionen sind

$$j_0(\rho) = \frac{\sin \rho}{\rho} \quad (1.3.18)$$

$$j_1(\rho) = \frac{\sin \rho - \rho \cos \rho}{\rho^2} \quad (1.3.19)$$

$$j_2(\rho) = \frac{(3 - \rho^2) \sin \rho - 3\rho \cos \rho}{\rho^3} ; \quad (1.3.20)$$

die niedrigsten sphärischen Neumann-Funktionen sind

$$n_0(\rho) = -\frac{\cos \rho}{\rho} \quad (1.3.21)$$

$$n_1(\rho) = -\frac{\cos \rho + \rho \sin \rho}{\rho^2} \quad (1.3.22)$$

$$n_2(\rho) = -\frac{(3 - \rho^2) \cos \rho + 3\rho \sin \rho}{\rho^3} . \quad (1.3.23)$$

Für $\rho \rightarrow 0$ verhalten sich diese Funktionen wie

$$j_l(\rho) = \frac{\rho^l}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2l + 1)} , \quad (1.3.24)$$

und

$$n_l(\rho) = -\frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2l - 1)}{\rho^{l+1}} , \quad (1.3.25)$$

während das asymptotische Verhalten für $\rho \rightarrow \infty$ durch

$$j_l(\rho) = \frac{1}{\rho} \sin(\rho - \pi l/2) \quad (1.3.26)$$

und

$$n_l(\rho) = -\frac{1}{\rho} \cos(\rho - \pi l/2) \quad (1.3.27)$$

beschrieben ist. [Der für grosse ρ führende Term in (1.3.16) und (1.3.17) kommt davon, dass die Ableitung immer auf den $\sin \rho$ bzw. $\cos \rho$ Term wirkt; dies führt dann direkt auf (1.3.26) und (1.3.27).] Schliesslich definieren wir die **sphärischen Hankelfunktionen** als Linearkombinationen dieser beiden Klassen von Funktionen

$$h_l^{(1)}(\rho) = j_l(\rho) + i n_l(\rho) \quad \text{und} \quad h_l^{(2)}(\rho) = h_l^{(1)}(\rho)^* . \quad (1.3.28)$$

Die Umkehrung ergibt

$$j_l(\rho) = \text{Re } h_l^{(1)} , \quad n_l(\rho) = \text{Im } h_l^{(1)} . \quad (1.3.29)$$

Im Vergleich zu ebenen Wellen korrespondieren j_l, n_l und $h_l \equiv h_l^{(1)}$ zu $\sin kx, \cos kx$ und e^{ikx} . Das asymptotische Verhalten ist durch

$$h_l^{(1)}(\rho) \simeq -\frac{i}{\rho} e^{i(\rho - l\pi/2)} \quad (1.3.30)$$

gegeben.

1.3.2 Gebundene Zustände

Wenn die Energie im Intervall $-V_0 < E < 0$ liegt, lautet die radiale Schrödingergleichung

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \left(\frac{q^2}{-\kappa^2} \right) \right] R(r) = 0 , \quad (1.3.31)$$

wobei

$$q = \frac{\sqrt{2m(V_0 + E)}}{\hbar} , \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(-E)}}{\hbar} \quad (1.3.32)$$

die Gleichung innerhalb bzw. ausserhalb des Kastens beschreibt. Die am Ursprung reguläre Lösung ist

$$R(r) = A j_l(qr) , \quad 0 \leq r \leq a . \quad (1.3.33)$$

Wegen der Normierbarkeit der Wellenfunktion kommt ausserhalb des Topfes nur die für $r \rightarrow \infty$ exponentiell abfallende Lösung in Frage

$$R(r) = B h_l^{(1)}(i\kappa r) , \quad r > a . \quad (1.3.34)$$

Die Stetigkeitsbedingungen ergeben

$$A j_l(qa) = B h_l(i\kappa a) , \quad A q j_l'(qa) = B i\kappa h_l'(i\kappa a) . \quad (1.3.35)$$

Nach Division der beiden Gleichungen erhalten wir die logarithmischen Ableitungen

$$q \frac{d \log j_l}{d \rho} \Big|_{qa} = i \kappa \frac{d \log h_l}{d \rho} \Big|_{i \kappa a} . \quad (1.3.36)$$

Für $l = 0$ lautet die Lösung

$$u(r) = rR(r) = \begin{cases} A \sin(qr) & \text{für } r < a \\ B e^{-\kappa r} & \text{für } r > a \end{cases} \quad (1.3.37)$$

Die Stetigkeit von $R(r)$ und $R'(r)$ bedingt, dass auch $u(r)$ und $u'(r)$ stetig sind; damit findet man sofort die Stetigkeitsbedingung

$$\cot(qa) = -\frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar q} . \quad (1.3.38)$$

Damit ein gebundener Zustand existiert, muss das Potential mindestens die Stärke

$$V_0 \geq \frac{\pi^2}{8} \frac{\hbar^2}{ma^2} \quad (1.3.39)$$

haben.

1.3.3 Streulösungen

Für $E > 0$ ist die Wellenfunktion

$$R_l(r) = \begin{cases} A j_l(qr) & r < a \\ B j_l(kr) + C n_l(kr) & r > a , \end{cases} \quad (1.3.40)$$

wobei

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} , \quad q = \frac{\sqrt{2m(E + V_0)}}{\hbar} . \quad (1.3.41)$$

Die Anschlussbedingung bei a lautet

$$q \frac{dj_l/d\rho}{j_l} \Big|_{\rho=qa} = k \left[\frac{B dj_l/d\rho + C dn_l/d\rho}{B j_l + C n_l} \right] \Big|_{\rho=ka} . \quad (1.3.42)$$

Daraus findet man das Verhältnis C/B . Asymptotisch gilt

$$R_l(r) \simeq \frac{B}{kr} \left[\sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right) - \frac{C}{B} \cos \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right) \right] . \quad (1.3.43)$$

Wir führen für das Amplitudenverhältnis die Notation

$$\frac{C}{B} = -\tan \delta_l(k) \quad (1.3.44)$$

ein. Dann ergibt sich für die asymptotische Form von $R_l(r)$

$$R_l(r) = \frac{B}{\cos \delta_l(k)} \frac{1}{kr} \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l(k) \right) . \quad (1.3.45)$$

Gegenüber der freien Kugelwelle ohne Potential ist dies eine phasenverschobene Kugelwelle. Für $l = 0$ kann man die Phasenverschiebung δ_0 leicht berechnen: aus (1.3.42) folgt

$$\begin{aligned} q \cot(qa) &= k \frac{B \cos(ka) + C \sin(ka)}{B \sin(ka) - C \cos(ka)} = k \frac{\cos ka \cos \delta_0 - \sin ka \sin \delta_0}{\sin ka \cos \delta_0 + \cos ka \sin \delta_0} \\ &= k \cot(ka + \delta_0) \end{aligned} \quad (1.3.46)$$

woraus folgt, dass

$$\delta_0 = \tan^{-1} \left(\frac{k}{q} \tan(qa) \right) - ka . \quad (1.3.47)$$

Damit erhält man die Phasenverschiebung als Funktion der Energie und der Stärke des Potentials. Für negatives Potentials ist die Wellenzahl im Potential erhöht, und es gilt $\delta_0 > 0$. Für abstossendes Potential ist die Wellenzahl im Innern verringert, und es gilt $\delta_0 < 0$.

1.3.4 Der Grenzfall der harten Kugel

Für den Fall der ‘harten Kugel’ gilt $V_0 = -\infty$, und die Wellenfunktion verschwindet im Innern der Kugel. Im Äusseren schreiben wir die Lösung als

$$R_l(r) = \frac{1}{2} \left(h_l^*(kr) + S_l(k) h_l(kr) \right) \quad (1.3.48)$$

wobei $S_l(k)$ eine Konstante ist, die wir gleich bestimmen werden. Da der gesamte radiale Wahrscheinlichkeitsstrom, gegeben durch

$$j_r(r) = \frac{\hbar}{2im} \left[R_l^*(r) \frac{\partial}{\partial r} R_l(r) - R_l(r) \frac{\partial}{\partial r} R_l^*(r) \right] = \frac{\hbar}{8im} \left\{ h_l \frac{\partial h_l^*}{\partial r} - h_l^* \frac{\partial h_l}{\partial r} \right\} (1 - |S_l|^2) = 0 \quad (1.3.49)$$

verschwinden muss (es gibt keine Quelle oder Senke von Teilchen innerhalb einer beliebigen Kugel mit Radius $> a$ um das Zentrum), muss $|S_l(k)| = 1$ sein. Daher ist $S_l(k) = e^{2i\delta}$ für ein reelles δ . Unter Benützung von (1.3.30) finden wir, dass die asymptotische Form von R_l gerade

$$R_l(r) \sim \frac{\text{const}}{r} \sin \left(kr - l \frac{\pi}{2} + \delta \right) \quad (1.3.50)$$

ist. Daher stimmt δ gerade mit der Streuphase $\delta_l(k)$ aus (1.3.45) überein

$$S_l(k) = e^{2i\delta_l(k)} . \quad (1.3.51)$$

$S_l(k)$ wird S-Matrix-Element der l -ten Partialwelle genannt. Da das Teilchen nicht in die Kugel eindringen kann, muss als Randbedingung $R_l(a) = 0$ gelten. Das bedeutet, dass die Streuphase die Gleichung

$$e^{2i\delta_l} = -\frac{h_l^*(ka)}{h_l(ka)} = -\frac{j_l(ka) - in_l(ka)}{j_l(ka) + in_l(ka)} \quad (1.3.52)$$

erfüllen muss. Durch etwas Umformen ergibt sich daraus

$$\tan \delta_l = \frac{j_l(ka)}{n_l(ka)}. \quad (1.3.53)$$

Nun betrachten wir die Eigenschaften der Streuphasen für kleine Energien, $ka \ll 1$. Die sphärischen Bessel- und von Neumann-Funktionen lassen sich für kleine Argumente ($x < l$) wie folgt entwickeln:

$$j_l(x) \approx \frac{x^l}{(2l+1)!!} \quad \text{und} \quad n_l(x) \approx -\frac{(2l-1)!!}{x^{l+1}} \quad (1.3.54)$$

wobei $(2l+1)!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2l-1) \cdot (2l+1)$. Damit ergibt sich

$$\tan \delta_l(k) \approx -\frac{(ka)^{2l+1}}{(2l+1)[(2l-1)!!]^2}. \quad (1.3.55)$$

Die Streuphasen der höheren Drehimpulse l für niedrige Energien sind sehr stark unterdrückt. Daher ist es ausreichend, im Niederenergiebereich nur $l = 0$ (man nennt dies ‘s-Wellen-Streuung’) zu betrachten. In dieser Näherung gilt (siehe später, insbesondere (1.4.13))

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 \approx \frac{\sin^2 \delta_0}{k^2} \approx \frac{\delta_0^2}{k^2} = a^2, \quad (1.3.56)$$

d.h. der differentielle Wirkungsquerschnitt ist winkelunabhängig. Daraus folgt für den totalen Wirkungsquerschnitt, $\sigma \approx 4\pi a^2$. Dieser Wert ist $4\times$ grösser als der klassische Wirkungsquerschnitt πa^2 .

1.3.5 Ebene Wellen

Um die obige Rechnung im Rahmen der Streutheorie einer ebenen Welle zu interpretieren benötigen wir auch noch die Entwicklung der ebenen Welle nach Kugelfunktionen. Natürlich können die ebenen Wellen nach den sphärischen Lösungen der freien Schrödingergleichung entwickelt werden

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm}(\mathbf{k}) j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.3.57)$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten $c_{lm}(\mathbf{k})$ zu bestimmen sind. Zuerst betrachten wir den Fall, dass $\mathbf{k} \parallel \mathbf{e}_z$. Dann hängt die linke Seite nicht von φ ab, und daher kann rechts nur der Term mit $m = 0$ beitragen,

$$\begin{aligned} e^{ikr \cos \theta} &= \sum_{l=0}^{\infty} A_l j_l(kr) Y_{l0}(\theta, \varphi) \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{2l+1}{4\pi} \right)^{1/2} A_l j_l(kr) P_l(\cos \theta) . \end{aligned} \quad (1.3.58)$$

Nun benützen wir die Orthogonalitätsrelation für Legendre Polynome

$$\int_{-1}^1 d \cos \theta P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) = \frac{2\delta_{ll'}}{2l+1} \quad (1.3.59)$$

und erhalten, nach Multiplikation mit $P_l(\cos \theta)$ und Integration

$$A_l j_l(kr) = \frac{1}{2} (4\pi(2l+1))^{1/2} \int_{-1}^1 dz P_l(z) e^{ikrz} . \quad (1.3.60)$$

Da A_l von r unabhängig ist, können wir zum Grenzfall kleiner r übergehen, und den für $kr \rightarrow 0$ führenden Term ausrechnen. Auf der rechten Seite finden wir

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 dz P_l(z) e^{ikrz} &= \int_{-1}^1 dz P_l(z) \left[\dots + \frac{(ikrz)^l}{l!} + \frac{(ikrz)^{l+1}}{(l+1)!} + \dots \right] \\ &= (ikr)^l \frac{2^l l!}{(2l)!} \int_{-1}^1 dz P_l(z) P_l(z) + \mathcal{O}((kr)^{l+1}) \\ &= (ikr)^l \frac{2^{l+1} l!}{(2l+1)!} + \mathcal{O}((kr)^{l+1}) . \end{aligned}$$

Die linke Seite ist im Grenzfall kleiner kr gerade

$$A_l \frac{2^l l!}{(2l+1)!} (kr)^l , \quad (1.3.61)$$

woraus sich ergibt, dass

$$A_l = i^l (4\pi(2l+1))^{1/2} . \quad (1.3.62)$$

Damit erhält man also die Entwicklung

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \theta) . \quad (1.3.63)$$

Für eine allgemeine Richtung benützt man das Additionstheorem für Kugelfunktionen (siehe Elektrodynamik)

$$P_l(\cos \theta) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{k}})^* Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{x}}) \quad (1.3.64)$$

und findet damit

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(kr) Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{k}})^* Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{x}}) . \quad (1.3.65)$$

1.4 Partialwellen-Entwicklung

Nach diesem Zwischenspiel kommen wir jetzt zu den sphärischen Streuproblemen zurück. Wir beschränken uns nun auf den Fall, dass das Streupotential ein Zentralpotential um den Koordinatenursprung ist, d.h. $V(\mathbf{x}) = V(r)$. Wegen dieser Rotationssymmetrie ist $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ dann nur noch eine Funktion des Winkels θ zwischen \mathbf{k} und \mathbf{k}' , sowie eine Funktion von $|\mathbf{k}| = k$ (äquivalent zur Energie $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$).

Wir betrachten nun die Schrödingergleichung (1.1.2) für das Zentralpotential $V(r)$. Für jedes \mathbf{k} machen wir den Ansatz

$$\psi(\mathbf{x}) = R_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{u_l(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi) . \quad (1.4.1)$$

Dies löst (1.1.2), falls die radiale Funktion $u_l(r)$ die reduzierte Differentialgleichung

$$u_l''(r) - \left(\frac{2m}{\hbar^2} V_{\text{eff}}(r) - k^2 \right) u_l(r) = 0 \quad (1.4.2)$$

erfüllt, wobei das effektive Potential (wie in der Mechanik) durch

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \quad (1.4.3)$$

gegeben ist. Falls $V(r)$ für kleine r nicht zu stark anwächst, ist der dominante Term für kleines r der zweite Term in V_{eff} . Dann folgt (wie schon für den Fall des Wasserstoffatoms), dass $u_l(r) \propto r^{l+1}$ für $r \rightarrow 0$ ($R_l \propto r^l$). Für $r \rightarrow \infty$ können wir das effektive Potential vernachlässigen und erhalten andererseits

$$u_l''(r) + k^2 u_l(r) = 0 , \quad (1.4.4)$$

was durch

$$u_l(r) = A \sin \left(kr - \frac{\pi}{2} l + \delta_l(k) \right) \quad \text{für} \quad r \rightarrow \infty \quad (1.4.5)$$

gelöst wird. Die ‘Streuphase’ $\delta_l(k)$ wird hierbei dadurch definiert, dass wir verlangen dass $\delta_l(k) = 0$ falls $V(r) = 0$.

Die allgemeine φ -unabhängige Lösung der Schrödingergleichung ist nun eine Überlagerung aller l -Komponenten

$$\psi(\mathbf{x}) = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} c_l u_l(r) P_l(\cos \theta) , \quad (1.4.6)$$

wobei

$$P_l(\cos \theta) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{l0}(\theta, \phi) . \quad (1.4.7)$$

Wir vergleichen nun diese Lösung mit der ebenen Welle. Im rotationssymmetrischen Fall können wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit annehmen, dass \mathbf{k} parallel zur z -Achse liegt. Dann gilt (siehe Kapitel 1.3.5)

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \theta) . \quad (1.4.8)$$

Für grosse r haben wir die asymptotische Entwicklung

$$j_l(kr) \approx \frac{1}{kr} \sin \left(kr - \frac{\pi}{2} l \right) = \frac{1}{2ikr} \left(e^{ikr} e^{-il\pi/2} - e^{-ikr} e^{il\pi/2} \right) , \quad (1.4.9)$$

so dass wir die Gleichung (1.1.15) folgendermassen neu schreiben können:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{x}) \approx & -\frac{e^{-ikr}}{2ikr} \left(\sum_{l=0}^{\infty} i^l e^{il\pi/2} (2l+1) P_l(\cos \theta) \right) \\ & + \frac{e^{ikr}}{2ikr} \left(\sum_{l=0}^{\infty} i^l e^{-il\pi/2} (2l+1) P_l(\cos \theta) + 2ikf(k, \theta) \right) . \end{aligned} \quad (1.4.10)$$

Dies vergleichen wir nun mit der asymptotischen Form von (1.4.6),

$$\psi(\mathbf{x}) \approx -\frac{e^{-ikr}}{2ir} \left(\sum_{l=0}^{\infty} c_l e^{-i\delta_l} e^{il\pi/2} P_l(\cos \theta) \right) + \frac{e^{ikr}}{2ir} \left(\sum_{l=0}^{\infty} c_l e^{i\delta_l} e^{-il\pi/2} P_l(\cos \theta) \right) . \quad (1.4.11)$$

Koeffizientenvergleich ergibt nun, dass

$$c_l = \frac{i^l}{k} (2l+1) e^{i\delta_l} \quad (1.4.12)$$

und

$$f(k, \theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} a_l (2l+1) P_l(\cos \theta) , \quad a_l(k) = \frac{e^{2i\delta_l} - 1}{2i} = e^{i\delta_l} \sin \delta_l . \quad (1.4.13)$$

Die gesamte Information der Teilchenstreuung ist daher in den Streuphasen enthalten.

1.4.1 Optisches Theorem

Der totale Wirkungsquerschnitt in der Partialwellendarstellung hat die einfache Form

$$\sigma(k) = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l,l'} (2l+1)(2l'+1) a_l^* a_{l'} \underbrace{\int_{-1}^{+1} dz P_l(z)^* P_{l'}(z)}_{= 2\delta_{l,l'}/(2l+1)} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k) . \quad (1.4.14)$$

Wenn wir Vorwärtsstreuung betrachten, d.h. $\theta = 0$, dann finden wir folgende Beziehung ($P_l(\cos \theta = 1) = 1$):

$$\operatorname{Im}(f(k, 0)) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \operatorname{Im}(a_l(k)) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k) . \quad (1.4.15)$$

Daraus ergibt sich das sogenannte optische Theorem,

$$\sigma(k) = \frac{4\pi}{k} \operatorname{Im}(f(k, 0)) . \quad (1.4.16)$$

Diese Beziehung ist eine Konsequenz der Wahrscheinlichkeitserhaltung: der Imaginärteil von $f(k, 0)$ entspricht der Reduktion der Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen ungestreut geradeaus weiterfliegt. Dies ist jedoch gerade der totale Wirkungsquerschnitt.

1.5 Born'sche Näherung

Um die Streueigenschaften, insbesondere die Streuphasen, eines Potentials auszurechnen, muss man die Lippmann-Schwinger Integralgleichung (1.1.13) lösen. Formal können wir diese Gleichung als

$$\psi_{\mathbf{k}} = \phi_{\mathbf{k}} + K\psi_{\mathbf{k}} \quad (1.5.1)$$

schreiben, wobei K ein Operator ist, der auf den Zustand $\psi_{\mathbf{k}}$ wirkt. Nun können wir diese Gleichung als Iterationsgleichung betrachten:

$$\psi_{\mathbf{k}} = \phi_{\mathbf{k}} + K(\phi_{\mathbf{k}} + K\psi_{\mathbf{k}}) = (1 + K + K^2 + K^3 + \dots + K^n)\phi_{\mathbf{k}} + K^{n+1}\psi_{\mathbf{k}} . \quad (1.5.2)$$

Da K proportional zum Streupotential V ist, entspricht dies auch einer Entwicklung in V . Für ein schwaches Potential können wir schon nach der ersten Potenz abbrechen und erhalten entsprechend aus (1.1.16) durch Ersetzen von $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ durch $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})$

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{y} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{y}} V(\mathbf{y}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{y}} = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \tilde{V}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') . \quad (1.5.3)$$

Die Grösse $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ ist also im wesentlichen die Fourier-Transformierte des Potentials. Diese Approximation wird **erste Born'sche Näherung** genannt. Da die Grösse des Impulses für das Teilchen vor und nach der Streuung gleich gross ist, können wir f wieder durch $k = |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ und den Ablenkwinkel θ ausdrücken, denn

$$(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 = 2k^2(1 - \cos \theta) = \left(2k \sin \frac{\theta}{2}\right)^2 . \quad (1.5.4)$$

1.5.1 Beispiele

Als erstes Beispiel betrachten wir das sogenannte **Yukawa-Potential**, das die Wechselwirkung durch massive Austauschteilchen beschreibt; es ist daher ein kurzreichweitiges Zentralpotential:

$$V(r) = v_0 \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad \Rightarrow \quad \tilde{V}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \frac{4\pi v_0}{(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 + \kappa^2}, \quad (1.5.5)$$

wobei $\kappa > 0$. Der Parameter $\kappa^{-1} = R$ beschreibt grössenordnungsmässig die Reichweite des Potentials. Für diesen Fall folgt aus der Born'schen Näherung für den differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4m^2}{(4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} + \kappa^2)^2} \frac{v_0^2}{\hbar^4}. \quad (1.5.6)$$

Ein weiteres Beispiel ist die **Kugel** vom Radius b :

$$V(r) = \begin{cases} V_0/b^3, & r \leq b \\ 0, & r > b \end{cases} \quad \Rightarrow \quad \tilde{V}(k, \theta) = 4\pi V_0 \frac{\sin x - x \cos x}{x^3} \Big|_{x=kb}. \quad (1.5.7)$$

Im Grenzfall von $b \rightarrow 0$ mit $V_0 = vb^2$ — dies ist das Delta-Potential $V(\mathbf{x}) = v\delta^{(3)}(\mathbf{x})$ — wird die Fouriertransformierte unabhängig von k . Entsprechendes gilt daher natürlich auch für den differentiellen Wirkungsquerschnitt (in Born'scher Näherung).

1.5.2 Streuphasen in Born'scher Näherung

Wir vergleichen nun (1.5.3) und (1.4.13),

$$f(k, \theta) \approx -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \tilde{V}((2k \sin \theta/2)^2) = \frac{1}{k} \sum_{\nu} e^{i\delta_{\nu}} \sin \delta_{\nu} (2\nu + 1) P_{\nu}(\cos \theta), \quad (1.5.8)$$

wobei wir benützt haben, dass im rotationssymmetrischen Fall (den wir hier betrachten) $\tilde{V}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ nur eine Funktion von $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2 = 2k^2(1 - \cos \theta)$ ist. Nun multiplizieren wir auf beiden Seiten mit $P_l^*(\cos \theta)$ und integrieren über $z = \cos \theta$. Dann findet man

$$-\frac{mk}{4\pi\hbar^2} \int_{-1}^{+1} dz \tilde{V}(2k^2(1-z)) P_l(z)^* = e^{i\delta_l} \sin \delta_l \approx \delta_l, \quad (1.5.9)$$

wobei die letzte Näherung für schwache Potentiale gilt, für die die Streuphasen klein sind. [Hier haben wir wiederum benützt, dass die Legendre-Polynome die Orthogonalitätsrelation

$$\int_{-1}^1 dz P_l(z)^* P_{\nu}(z) = \frac{2}{2l+1} \delta_{l,\nu}$$

erfüllen.]

Eine alternative Form der Born-Streuphase erhalten wir, indem wir (1.3.65) in (1.5.3) verwenden:

$$\begin{aligned}
f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{y} V(|\mathbf{y}|) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{y}} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{y}} \\
&= -\frac{8\pi m}{\hbar^2} \sum_{l,m} \sum_{l',m'} i^{l-l'} \int dr r^2 j_l(kr) j_{l'}(kr) V(r) \\
&\quad \times \int d\Omega_{\mathbf{y}} Y_{lm}^*(\Omega_{\mathbf{k}}) Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{y}}) Y_{l'm'}(\Omega_{\mathbf{k}'}) Y_{l'm'}^*(\Omega_{\mathbf{y}}) \\
&= -\frac{2m}{\hbar^2} \sum_l (2l+1) P_l(\cos\theta) \int dr r^2 V(r) j_l(kr)^2,
\end{aligned} \tag{1.5.10}$$

wobei wir verwenden, dass $Y_{lm}(\theta=0, \phi) = \delta_{m,0} P_l(1) \sqrt{(2l+1)/4\pi}$ und $P_l(1) = 1$. Der Vergleich mit (1.4.13) führt dann auf

$$\delta_l \approx -\frac{2mk}{\hbar^2} \int_0^\infty dr r^2 V(r) j_l(kr)^2. \tag{1.5.11}$$

Man beachte, dass für niedrige Energien (k klein) die Streuphasen für grosse l unterdrückt werden, da $j_l(kr) \propto (kr)^l / (2l+1)!!$ für $kR \ll 1$ klein ist, wo das Potential den grössten Beitrag liefert.

1.6 Coulomb-Streuung

Als letztes Beispiel studieren wir ein lang-reichweitiges Potential und analysieren die Streuung am Coulombpotential, das offensichtlich die Bedingung (1.1.1) verletzt. Die zugehörige Schrödingergleichung lautet

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{x}}^2 - \frac{e^2}{r} \right) \psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x}). \tag{1.6.1}$$

Die Lösung dieser Gleichung ist etwas kompliziert und führt auf konfluent hypergeometrische Funktionen ${}_1F_1$. Wir lassen hier diese Details aus (siehe Übungsaufgabe) und geben einfach sofort das asymptotische Verhalten der Wellenfunktion an, die wir wieder in einen einlaufenden und gestreuten Teil aufspalten, $\psi_k = \phi_k + \psi_{sk}$ (die einlaufende Welle kommt entlang der z -Achse),

$$\phi_k(\mathbf{x}) = e^{ikz+i\gamma \ln(k(r-z))} \left(1 - \frac{\gamma^2}{ik(r-z)} \right) \tag{1.6.2}$$

$$\psi_{sk}(\mathbf{x}) = \frac{e^{ikr-i\gamma \ln(k(r-z))} \Gamma(1+i\gamma)}{ik(r-z) \Gamma(-i\gamma)}, \tag{1.6.3}$$

wobei $\gamma = -me^2/\hbar^2k = -1/a_0k$ und a_0 der Bohr-Radius ist. Die Gamma-Funktion ist hierbei durch

$$\Gamma(c) = \int_0^\infty dt t^{c-1} e^{-t} \quad (1.6.4)$$

definiert, wobei c eine komplexer Zahl ist. Man sieht leicht ein, dass $\Gamma(c^*) = \Gamma(c)^*$ und $\Gamma(c+1) = c\Gamma(c)$. Die Langreichweitigkeit des Potentials modifiziert die asymptotische Form nachhaltig. Wir schreiben nun $r - z = r(1 - \cos \theta)$ und erhalten somit

$$\psi_{sk}(\mathbf{x}) = \frac{e^{ikr - i\gamma \ln(2kr)}}{r} f_{\text{Coul}}(k, \theta), \quad (1.6.5)$$

wobei

$$f_{\text{Coul}}(k, \theta) = -i\gamma \frac{e^{-i\gamma \ln(\sin^2 \theta/2)}}{2ik \sin^2 \theta/2} \underbrace{\frac{\Gamma(1+i\gamma)}{\Gamma(1-i\gamma)}}_{= e^{2i\delta}} = -\frac{\gamma}{2k} e^{2i\delta} \left(\sin^2 \frac{\theta}{2} \right)^{-1-i\gamma}. \quad (1.6.6)$$

Es ist wiederum möglich, die Wahrscheinlichkeitsstromdichte der gestreuten Wellenfunktion zu berechnen. Die Radialkomponente hat für grosse r die Form

$$j_s = \frac{\hbar k}{m} |\psi_{sk}(\mathbf{x})|^2 = \frac{\hbar k}{mr^2} |f_{\text{Coul}}(\theta)|^2, \quad (1.6.7)$$

woraus sich der differentielle Wirkungsquerschnitt wie zuvor ergibt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_{\text{Coul}}(\theta)|^2 = \frac{e^4}{16E^2} \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}. \quad (1.6.8)$$

Interessanterweise ist diese Form identisch mit dem klassischen Rutherford-Wirkungsquerschnitt. Der totale Wirkungsquerschnitt ist unendlich, da $d\sigma/d\Omega$ für Vorwärtsstreuung divergiert. Dies ist eine Konsequenz der Langreichweitigkeit. Selbst für sehr grosse Stossparameter bewirkt das Coulomb-Potential noch Streuung, wenn auch mit sehr kleinen Ablenkungswinkeln.

2 Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung

Das Problem der elektromagnetischen Strahlung und ihrer Wechselwirkung mit Materie steht eigentlich am Anfang der Geschichte der Quantenmechanik, wie wir bereits im ersten Kapitel gesehen haben. Mit den Werkzeugen der modernen Quantenmechanik können wir dieser Physik eine klare und weitergehende Formulierung geben.

2.1 Maxwell-Gleichungen und elektromagnetische Strahlung

Die klassische Beschreibung des Elektromagnetismus beruht auf den Maxwell-Gleichungen. Die homogenen Maxwell-Gleichungen (in Gauss'schen Einheiten) sind

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (2.1.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \nabla \times \left\{ \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right\} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\nabla \phi. \quad (2.1.2)$$

Das magnetische und elektrische Feld, \mathbf{B} und \mathbf{E} , lassen sich durch das Vektorpotential \mathbf{A} und das skalare Potential ϕ ausdrücken.

Wir arbeiten im folgenden mit der mikroskopischen Beschreibung dieses Systems, in der alle Ladungen in der Materie explizit mitgenommen werden. Dann benötigen wir keine makroskopische Beschreibung der dielektrischen und magnetischen Polarisierung. Die inhomogenen Maxwell-Gleichungen haben daher die Form:

$$4\pi\rho = \nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \nabla \cdot \mathbf{A} - \nabla^2 \phi, \quad (2.1.3)$$

$$\frac{4\pi}{c} \mathbf{j} = \nabla \times \mathbf{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \nabla \phi + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2}. \quad (2.1.4)$$

In der Coulomb-Eichung $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, die wir im folgenden benutzen werden, gilt dann also

$$4\pi\rho = -\nabla^2 \phi \quad \Longrightarrow \quad \phi(\mathbf{r}, t) = \int d^3\mathbf{x} \frac{\rho(\mathbf{x}, t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}|}, \quad (2.1.5)$$

wobei für Punktladungen gilt

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_j Q_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)) \quad \Longrightarrow \quad \phi(\mathbf{r}, t) = \sum_j \frac{Q_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)|}, \quad (2.1.6)$$

wobei Q_j die Ladung des Teilchens j bezeichnet. Da die homogene Gleichung $\nabla^2 \phi = 0$ mit geeigneten Randbedingungen im Unendlichen nur die triviale Lösung besitzt, hängt in der Coulomb-Eichung das skalare Potential nur von den Teilchenkoordinaten und ihren Ladungen ab.

Es bleibt also die andere inhomogene Maxwell-Gleichung (2.1.4) zu lösen, die sich nun als

$$\left[\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla^2 \right] \mathbf{A} = \square \mathbf{A} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \nabla \phi \quad (2.1.7)$$

schreiben lässt. Die rechte Seite wird hierbei durch die Ladungen der Materie bestimmt. Falls wir uns in einem ladungsfreien Raum befinden, dann beschreibt diese Gleichung die freie elektromagnetische Strahlung

$$\square \mathbf{A} = 0 \quad \nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (2.1.8)$$

deren Lösung sich als

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} [a(\mathbf{k}, \lambda) \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega_{\mathbf{k}} t} + a^*(\mathbf{k}, \lambda) \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + i\omega_{\mathbf{k}} t}] \quad (2.1.9)$$

schreiben lässt. Hier ist $\mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda)$ der Polarisationsvektor zum Wellenvektor \mathbf{k} mit Index $\lambda = \{1, 2\}$. Die Coulomb-Eichung verlangt, dass die Polarisation transvers ist, d.h. $\mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) \cdot \mathbf{k} = 0$, und daher gibt es nur zwei Polarisationen. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit können wir annehmen, dass die $\mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda)$ eine Orthonormalbasis definieren, d.h. dass gilt $\mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda_1) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda_2) = \delta_{\lambda_1, \lambda_2}$. Schliesslich ist die Dispersionsrelation durch $\omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{k}| = ck$ bestimmt. Ausserdem wollen wir annehmen, dass die Potentiale periodische Randbedingungen bezüglich eines kubischen Kastens der Kantenlänge L erfüllen; dann sind die Wellenvektoren von der Form $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$. Die Moden der freie Strahlung werden also durch (\mathbf{k}, λ) parametrisiert.

Mit diesen Konventionen können wir nun das elektrische und magnetische Feld wie folgt entwickeln

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \\ &= \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{i\omega_{\mathbf{k}}}{c} [a(\mathbf{k}, \lambda) \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega_{\mathbf{k}} t} - a^*(\mathbf{k}, \lambda) \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + i\omega_{\mathbf{k}} t}] \end{aligned} \quad (2.1.10)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \\ &= \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left[\left(i\mathbf{k} \times \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) \right) a(\mathbf{k}, \lambda) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega_{\mathbf{k}} t} \right. \\ &\quad \left. - \left(i\mathbf{k} \times \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) \right) a^*(\mathbf{k}, \lambda) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + i\omega_{\mathbf{k}} t} \right]. \end{aligned} \quad (2.1.11)$$

Die Energie des Strahlungsfeldes ist schliesslich

$$E_{st} = \int d^3\mathbf{r} \frac{\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2}{8\pi} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{\omega_{\mathbf{k}}^2}{2\pi c^2} |a(\mathbf{k}, \lambda)|^2. \quad (2.1.12)$$

Andererseits können wir aber die elektromagnetische Strahlung auch durch Photonen beschreiben. Dabei entspricht jede Mode (\mathbf{k}, λ) einem Photon mit Energie $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$, und jedes solche Photon kann mit der Multiplizität $N(\mathbf{k}, \lambda)$ auftreten. Von diesem Gesichtspunkt aus ist die Gesamtenergie dann

$$E = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} N(\mathbf{k}, \lambda) \hbar\omega_{\mathbf{k}}. \quad (2.1.13)$$

Durch Vergleich mit (2.1.12) finden wir daher

$$N(\mathbf{k}, \lambda) = \frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2\pi\hbar c^2} |a(\mathbf{k}, \lambda)|^2 . \quad (2.1.14)$$

2.2 Die Wechselwirkung mit der Materie

Die Schrödinger-Gleichung für Elektronen in einem elektromagnetischen Feld ist gegeben durch

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right)^2 + e\phi(\mathbf{r}, t) + U(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, t) , \quad (2.2.1)$$

wobei wir wiederum die minimale Kopplung (wie schon zuvor in der QMI) verwendet haben. Unter der Eichtransformation der Elektrodynamik

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &\rightarrow \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla \chi(\mathbf{r}, t) , \\ \phi &\rightarrow \phi' = \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{r}, t) , \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

unter der sich die elektromagnetischen Felder nicht verändern, transformiert sich die Wellenfunktion ψ (wie man leicht nachrechnet) wie

$$\psi(\mathbf{r}, t) \rightarrow \psi'(\mathbf{r}, t) = e^{iex(\mathbf{r}, t)/\hbar c} \psi(\mathbf{r}, t) . \quad (2.2.3)$$

Da χ eine reellwertige Funktion ist ändert sich dabei die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi|^2$ nicht.

Wir separieren (2.2.1) in einen Teil, der den Hamilton-Operator des quantenmechanischen Systems darstellt, und den Rest, der die Kopplung mit der Strahlung beschreibt:

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\hat{\mathbf{r}}) , \quad (2.2.4)$$

$$H_K = -\frac{e}{2mc} (\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) + \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2(\hat{\mathbf{r}}) + e\phi(\hat{\mathbf{r}}) , \quad (2.2.5)$$

wobei wir uns hier auf ein System mit einem einzelnen Teilchen beschränken wollen. In der obigen Gleichungen sind $\hat{\mathbf{r}}$ und $\hat{\mathbf{p}}$ (Differential-)Operatoren, die auf dem Raum der Wellenfunktionen wirken, wohingegen U und \mathbf{A} vorgegebene Funktionen dieser Operatoren sind. Da in der Coulomb-Eichung $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, folgt $\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}}$. Nun führen wir den (paramagnetischen) Ladungsstromdichte-Operator ein

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}) + \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{p}}) , \quad (2.2.6)$$

wobei hier \mathbf{r} einen gewöhnlichen Vektor bezeichnet. Entsprechend definieren wir den Ladungsdichte-Operator durch

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}) . \quad (2.2.7)$$

Damit können wir H_K in der kompakten Form schreiben

$$H_K = \int d^3\mathbf{r} \left[-\frac{e}{c} \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}(\mathbf{r})^2 \hat{\rho}(\mathbf{r}) + e \hat{\rho}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}, t) \right]. \quad (2.2.8)$$

Nun betrachten wir die Situation, in der das Teilchen einem freien elektromagnetischen Strahlungsfeld ausgesetzt ist ($\phi = 0$). Dabei beschränken wir uns auf die Kopplung niedrigster (linearer) Ordnung im Strahlungsfeld

$$H_K = -\frac{e}{c\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left[a(\mathbf{k}, \lambda) \hat{\mathbf{j}}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} + a^*(\mathbf{k}, \lambda) \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) e^{i\omega_{\mathbf{k}} t} \right], \quad (2.2.9)$$

wobei

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left[\frac{\hat{\mathbf{P}}}{m} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{\hat{\mathbf{P}}}{m} \right] \quad (2.2.10)$$

die (paramagnetische) Stromdichte im Impulsraum ist. Das elektromagnetische Feld induziert nun einen Übergang des quantenmechanischen Systems von einem Zustand in einen anderen. Die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand $|0\rangle$ mit Energie E_0 (Grundzustand) zum angeregten Zustand $|n\rangle$ mit Energie E_n in diesem oszillierenden Feld kann mit Hilfe der Goldenen Regel berechnet werden (siehe QMI). Für eine einzelne Mode (\mathbf{k}, λ) finden wir,

$$\Gamma_{0 \rightarrow n; \mathbf{k}, \lambda} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_0 - \hbar\omega_{\mathbf{k}}) \frac{e^2}{L^3 c^2} |a(\mathbf{k}, \lambda)|^2 |\langle n | \hat{\mathbf{j}}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle|^2. \quad (2.2.11)$$

Dies entspricht der Absorptionsrate für die Mode (\mathbf{k}, λ) . Im folgenden nehmen wir an, dass die Strahlung inkohärent ist, d.h. dass Interferenzeffekte zwischen verschiedenen Moden vernachlässigt werden können, und dass jede Mode für sich alleine betrachtet werden darf. Dann ist die totale Absorptionsrate

$$\Gamma_{0 \rightarrow n} = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{2\pi e^2}{\hbar c^2} \delta(E_n - E_0 - \hbar\omega_{\mathbf{k}}) |a(\mathbf{k}, \lambda)|^2 |\langle n | \hat{\mathbf{j}}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle|^2. \quad (2.2.12)$$

Für hinreichend grosses L können wir die Summe durch ein Integral approximieren

$$\frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \int \frac{dk k^2}{(2\pi)^3} d\Omega_{\mathbf{k}} = \int \frac{d\omega \omega^2}{(2\pi c)^3} d\Omega(\mathbf{k}). \quad (2.2.13)$$

Damit wird die Absorptionsrate für (\mathbf{k}, λ) im Winkelraumelement $d\Omega(\mathbf{k})$

$$d\Gamma_{0 \rightarrow n} = \frac{2\pi e^2}{\hbar^2 c^2} \frac{\omega_{0n}^2}{(2\pi c)^3} \sum_{\lambda} |a(\mathbf{k}, \lambda)|^2 |\langle n | \hat{\mathbf{j}}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle|^2 d\Omega(\mathbf{k}), \quad (2.2.14)$$

wobei $\hbar\omega_{0n} = E_n - E_0 = \hbar\omega$. Die Intensität des Strahlungsfeldes für eine gegebene Mode (\mathbf{k}, λ) ist durch

$$I(\mathbf{k}, \lambda)(\omega) = \frac{\omega^4 |a(\mathbf{k}, \lambda)|^2}{(2\pi c)^4} d\Omega(\mathbf{k}) = \underbrace{\frac{\omega^2 |a(\mathbf{k}, \lambda)|^2}{2\pi c^2}}_{\text{Energie}} \underbrace{\frac{\omega^2 c}{(2\pi c)^3}}_{\text{Länge}^{-2}} d\Omega(\mathbf{k}) \quad (2.2.15)$$

gegeben. Die Absorptionsrate hängt also linear von der Strahlungsintensität ab. Dies ist natürlich eine Folge unserer störungstheoretischen Näherung. Nicht-lineare Übergänge kommen durch kompliziertere Prozesse höherer Ordnung zustande und sind in der Laserphysik (hohe Intensitäten) wichtig.

Es ist auch der umgekehrte Prozess möglich, dass nämlich durch das Strahlungsfeld ein Übergang des quantenmechanischen Systems von einem Zustand höherer Energie zu einem niedrigerer Energie ausgelöst wird. Wir sprechen dann von **induzierter Emission**. Die entsprechende Übergangsrate berechnet sich in gleicher Weise wie die Absorptionsrate

$$d\Gamma_{n \rightarrow 0} = \frac{2\pi e^2}{\hbar^2 c^2} \frac{\omega_{n0}^2}{(2\pi c)^3} \sum_{\lambda} |a(\mathbf{k}, \lambda)|^2 |\langle 0 | \hat{\mathbf{j}}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | n \rangle|^2 d\Omega(\mathbf{k}), \quad (2.2.16)$$

was offensichtlich identisch ist mit der Absorptionsrate

$$d\Gamma_{n \rightarrow 0} = d\Gamma_{0 \rightarrow n}. \quad (2.2.17)$$

2.2.1 Photon-Absorption

In der obigen Rechnung haben wir das Strahlungsfeld als Schauer von Teilchen (Photonen) betrachtet. Wir können daher die Absorption als Photon-Absorption interpretieren. Ohne uns vorerst um die Quantisierung der Strahlung zu kümmern, können wir die Absorptionsrate (2.2.12) mit Hilfe von (2.1.14) ausdrücken:

$$\Gamma_{0 \rightarrow n; \mathbf{k}, \lambda} = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega} \frac{N(\mathbf{k}, \lambda)}{L^3} \delta(E_n - E_0 - \hbar\omega) |\langle n | \hat{\mathbf{j}}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle|^2. \quad (2.2.18)$$

Dabei entspricht $N(\mathbf{k}, \lambda)/L^3$ der Photonendichte in der entsprechenden Mode. Wir können auch analog zur Streutheorie hier nun einen Wirkungsquerschnitt für die Photonen berechnen. Die Stromdichte der einfallenden Photonen mit \mathbf{k} ist $j_{\text{Photon}} = \sum_{\lambda} N(\mathbf{k}, \lambda) c / L^3$. Der Absorptionsquerschnitt bei gegebener Frequenz ω ist dann

$$\sigma_{\text{abs}, \mathbf{k}}(\omega) = \sum_n \frac{\Gamma_{0 \rightarrow n; \mathbf{k}}}{j_{\text{Photon}}} = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega c} \sum_{n, \lambda} |\langle n | \hat{\mathbf{j}}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle|^2 \delta(E_n - E_0 - \hbar\omega). \quad (2.2.19)$$

Um dies quantitativ zu berechnen, benötigen wir natürlich nun noch das obige Matrixelement.

2.3 Matrix-Element in der Dipolnäherung

Wenn wir ein quantenmechanisches System mit Zentralpotential betrachten, ergeben sich interessante Auswahlregeln. Dies ist der Fall für Atome. Die Ausdehnung von Atomen ist sehr viel kleiner als die Wellenlänge der Strahlung, die absorbiert oder emittiert wird, d.h. $ka_0 \ll 1$, denn $\hbar\omega_k = \hbar kc \sim 1Ry = e^2/2a_0$ so dass $ka_0 = e^2/2\hbar c = \alpha/2 = 1/274$. Daher können wir für ein Atom, das sich am Ursprung befindet, die Stromdichte annähern durch

$$\mathbf{j}(-\mathbf{k}) \approx \sum_j \left\{ \frac{\mathbf{p}_j}{2m} (1 + i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{r}}_j + \dots) + (1 + i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{r}}_j + \dots) \frac{\mathbf{p}_j}{2m} \right\}, \quad (2.3.1)$$

wobei wir die Stromdichte für viele Elektronen verallgemeinert haben.

In der Dipolnäherung vernachlässigen wir den Term mit $\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{r}}_j$ in (2.3.1). Für das uns interessierende Matrixelement $\langle n | \hat{\mathbf{j}}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle$ benötigen wir dann nur das Matrixelement des Impulses. Falls der Hamilton-Operator keine Potentiale enthält, die von der Geschwindigkeit abhängen, gilt

$$[\hat{\mathbf{r}}_j, H_0] = [\hat{\mathbf{r}}_j, \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m}] = \frac{i\hbar}{m} \mathbf{p}_j. \quad (2.3.2)$$

Daraus folgt, dass das Matrixelement

$$\begin{aligned} \langle n | \sum_j \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle &= \sum_j \frac{m}{i\hbar} \langle n | (\hat{\mathbf{r}}_j H_0 - H_0 \hat{\mathbf{r}}_j) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle \\ &= \sum_j \frac{m}{i\hbar} (E_0 - E_n) \langle n | \hat{\mathbf{r}}_j \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle \end{aligned} \quad (2.3.3)$$

durch das Dipolmatrixelement $\langle n | \hat{\mathbf{r}} | 0 \rangle$ ausgedrückt wird. Somit erhalten wir für den Absorptionsquerschnitt

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{c} \omega \sum_{n,\lambda} |\langle n | \sum_j \hat{\mathbf{r}}_j \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle|^2 \delta(E_n - E_0 - \hbar\omega). \quad (2.3.4)$$

Für das zentralsymmetrische Problem parametrisieren wir die Eigenzustände von H_0 durch $|n, l, m\rangle$, wobei l die Darstellung der quantenmechanischen Drehgruppe $SU(2)$ bezeichnet und m die magnetische Quantenzahl ist. Der im Matrixelement auftretende Operator $\hat{\mathbf{r}}$ ist ein Vektoroperator, d.h. er transformiert sich in der $j = 1$ Darstellung der quantenmechanischen Drehgruppe $SU(2)$. Der Zustand $\hat{\mathbf{r}} |n, l, m\rangle$ transformiert sich dann in dem Tensorproduct $(j = 1) \otimes l$ von $SU(2)$, was nach der Clebsch-Gordon Zerlegung nur die Darstellungen $l \pm 1$ und l enthält. Dieses Argument ist ein spezieller Fall des (**Wigner-Eckart-Theorems**), das auf einem Übungsblatt genauer besprochen wird. Da $\hat{\mathbf{r}}$ unter der Paritätstransformation P (Raumspiegelung) ungerade ist,

$$P \hat{\mathbf{r}} P = -\hat{\mathbf{r}} \quad (2.3.5)$$

gilt

$$\begin{aligned}\langle n_1, l_1, m_1 | \hat{\mathbf{r}} | n_2, l_2, m_2 \rangle &= -\langle n_1, l_1, m_1 | P \hat{\mathbf{r}} P | n_2, l_2, m_2 \rangle \\ &= -(-1)^{l_1+l_2} \langle n_1, l_1, m_1 | \hat{\mathbf{r}} | n_2, l_2, m_2 \rangle ,\end{aligned}\quad (2.3.6)$$

wobei wir benützt haben, dass die Raumspiegelung P mit den Drehimpulsoperatoren (sowie H_0) vertauscht und daher $P|l, m, n\rangle = \pm|l, m, n\rangle$. Durch explizite Analyse der Kugelfunktionen findet man, dass das Vorzeichen tatsächlich gerade $(-1)^l$ ist. Es folgt daher, dass das Matrixelement nur dann nicht verschwinden kann, falls $l_2 = l_1 \pm 1$. Wenn wir die Eigenzustände von $\hat{\mathbf{r}}$ bezüglich J_z betrachten folgen schliesslich die Auswahlregeln

$$\begin{aligned}\langle n_1, l_1, m_1 | \hat{z} | n_2, l_2, m_2 \rangle \neq 0 &\Leftrightarrow l_1 = l_2 \pm 1, \quad m_1 = m_2 \\ \langle n_1, l_1, m_1 | (\hat{x} + i\hat{y}) | n_2, l_2, m_2 \rangle \neq 0 &\Leftrightarrow l_1 = l_2 \pm 1, \quad m_1 = m_2 + 1 \\ \langle n_1, l_1, m_1 | (\hat{x} - i\hat{y}) | n_2, l_2, m_2 \rangle \neq 0 &\Leftrightarrow l_1 = l_2 \pm 1, \quad m_1 = m_2 - 1 .\end{aligned}\quad (2.3.7)$$

Die Polarisation der Strahlung bestimmt, welche Übergänge zum Zuge kommen. Insbesondere führt zirkulär polarisierte Strahlung ($\mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) = (1, \pm i, 0)/\sqrt{2}$ für $\mathbf{k} \parallel z$) zur Änderung der (magnetischen) Quantenzahl m , d.h. der Drehimpuls des Strahlungsfeldes (Photons) wird auf das Atom übertragen.

2.3.1 Dipol-Summenregel

Für den Dipolabsorptionsquerschnitt eines Systems mit N Elektronen gilt folgende Summenregel:

$$\int_0^\infty d\omega \sigma_{abs}(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{mc} N . \quad (2.3.8)$$

Um dies zu sehen betrachten wir den Kommutator

$$[\hat{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{e}, \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{e}] = \sum_{i,j} [\hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{e}, \hat{\mathbf{r}}_j \cdot \mathbf{e}] = -i\hbar \sum_{i,j} \delta_{ij} = -i\hbar N \quad (2.3.9)$$

aus, wobei $\mathbf{e} \cdot \mathbf{e} = 1$ und $\hat{\mathbf{P}} = \sum_{j=1}^N \hat{\mathbf{p}}_j$ und $\hat{\mathbf{r}} = \sum_{j=1}^N \hat{\mathbf{r}}_j$. Mit Hilfe der Beziehung

$$\hat{\mathbf{P}} = \frac{m}{i\hbar} [\hat{\mathbf{r}}, H_0] \quad (2.3.10)$$

erhalten wir für einen beliebigen Zustand $|0\rangle$

$$\begin{aligned}-i\hbar N &= \langle 0 | \{ \hat{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{e} \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{e} - \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{e} \hat{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{e} \} | 0 \rangle \\ &= \sum_n \left\{ \langle 0 | \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{e} | n \rangle \langle n | \hat{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{e} | 0 \rangle - \langle 0 | \hat{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{e} | n \rangle \langle n | \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{e} | 0 \rangle \right\} \\ &= \frac{2m}{i\hbar} \sum_n (E_n - E_0) |\langle n | \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{e} | 0 \rangle|^2 .\end{aligned}\quad (2.3.11)$$

Daraus folgt direkt die Dipolsummenregel. Da wir wiederum (2.3.2) benutzt haben, gilt diese Relation nur, falls keine Potentiale vorhanden sind, die von der Geschwindigkeit abhängen.

2.4 Quantisierung des Strahlungsfeldes

Wie wir schon früher erwähnt haben, besteht das Strahlungsfeld aus den verschiedenen Moden (\mathbf{k}, λ) , die mit einer gewissen Zahl von Photonen, $N(\mathbf{k}, \lambda)$, ‘besetzt’ sind. Einen solchen Vielphotonenzustand schreiben wir in der Form eines *Besetzungszustandes*

$$|N(\mathbf{k}_1, \lambda_1), N(\mathbf{k}_2, \lambda_2), \dots, N(\mathbf{k}, \lambda), \dots\rangle, \quad (2.4.1)$$

dessen Energie durch

$$E_{\text{ph}} = \sum_j N(\mathbf{k}_j, \lambda_j) \hbar c |\mathbf{k}_j| \quad (2.4.2)$$

gegeben ist. Bis anhin haben wir uns nicht darum gekümmert, was mit dem Strahlungsfeld bei einem Übergang passiert, da das Strahlungsfeld nur als von aussen gegebenes Potential auftrat. Dies ändert sich jedoch, wenn wir von Photonen sprechen, bei denen es sich auch um quantenmechanische Teilchen handelt. Wie wir bereits in der QMI gesehen haben, ist der Übergang eines Atoms von einem Zustand zum anderen mit der Vernichtung oder Erzeugung eines Photons verbunden. Dies ist die Basis von Einsteins Quantenhypothese für den photoelektrischen Effekt, wie auch der Atomspektren von Bohr. Wir werden daher die Theorie der Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung um das Konzept der Photonabsorption und -emission erweitern.

2.4.1 Kanonische Quantisierung

Um das Strahlungsfeld auch quantenmechanisch zu behandeln, beginnen wir nochmals mit der Gleichung für das freie Strahlungsfeld:

$$\left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla^2 \right) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (2.4.3)$$

dessen Lösung in der Coulomb-Eichung $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, durch

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \{ q_{\mathbf{k}, \lambda}(t) \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + q_{\mathbf{k}, \lambda}^*(t) \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \} \quad (2.4.4)$$

gegeben ist. Hier haben wir im Vergleich zu (2.1.9) $q_{\mathbf{k}, \lambda}(t) = a(\mathbf{k}, \lambda) e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t}$ geschrieben. Jede dieser Variablen erfüllt dann die Gleichung eines harmonischen Oszillators,

$$\frac{d^2}{dt^2} q_{\mathbf{k}, \lambda} + \omega_{\mathbf{k}}^2 q_{\mathbf{k}, \lambda} = 0. \quad (2.4.5)$$

Das elektrische und magnetische Feld sind wie zuvor

$$\begin{aligned}\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \frac{i}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{\omega_{\mathbf{k}}}{c} \{ q_{\mathbf{k}, \lambda}(t) \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - q_{\mathbf{k}, \lambda}^*(t) \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \} , \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \frac{i}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left\{ q_{\mathbf{k}, \lambda}(t) (\mathbf{k} \times \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda)) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - q_{\mathbf{k}, \lambda}^*(t) (\mathbf{k} \times \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda)) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right\} .\end{aligned}\tag{2.4.6}$$

Mit diesen Konventionen ist nun die Energie des Strahlungsfeldes

$$E_{\text{SF}} = \frac{1}{8\pi} \int d^3r (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{\omega_{\mathbf{k}}^2}{4\pi c^2} [q_{\mathbf{k}, \lambda}(t) q_{\mathbf{k}, \lambda}^*(t) + q_{\mathbf{k}, \lambda}^*(t) q_{\mathbf{k}, \lambda}(t)] .\tag{2.4.7}$$

Wie zuvor ist die Energie eine Summe unabhängiger Moden, für die wir nun neue Variablen einführen

$$Q_{\mathbf{k}, \lambda} = \frac{1}{\sqrt{4\pi c^2}} (q_{\mathbf{k}, \lambda} + q_{\mathbf{k}, \lambda}^*) \quad \text{und} \quad P_{\mathbf{k}, \lambda} = \frac{d}{dt} Q_{\mathbf{k}, \lambda} = -\frac{i}{\sqrt{4\pi c^2}} \omega_{\mathbf{k}} (q_{\mathbf{k}, \lambda} - q_{\mathbf{k}, \lambda}^*)\tag{2.4.8}$$

wodurch sich die Energie wie folgt ausdrücken lässt

$$E_{\text{SF}} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} H_{\mathbf{k}, \lambda} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{1}{2} (P_{\mathbf{k}, \lambda}^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2 Q_{\mathbf{k}, \lambda}^2) .\tag{2.4.9}$$

Jede Mode besitzt eine Hamilton-Funktion, die einem eindimensionalen harmonischen Oszillator entspricht ($Q_{\mathbf{k}, \lambda}$ als Orts- und $P_{\mathbf{k}, \lambda}$ als Impulsvariable). Nun wenden wir das Korrespondenzprinzip an und betrachten die Variablen Q und P als Operatoren mit der Kommutationsrelation

$$[\hat{Q}_{\mathbf{k}, \lambda}, \hat{P}_{\mathbf{k}', \lambda'}] = i\hbar \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{\lambda, \lambda'} .\tag{2.4.10}$$

Gemäss der Standardmethode für harmonische Oszillatoren (siehe QMI) führen wir nun folgende (Auf-/Absteige-)Operatoren ein,

$$\begin{aligned}\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} &= \frac{\omega_{\mathbf{k}} \hat{Q}_{\mathbf{k}, \lambda} + i \hat{P}_{\mathbf{k}, \lambda}}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}}} = \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2\pi\hbar c^2}} \hat{q}_{\mathbf{k}, \lambda} , \\ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger &= \frac{\omega_{\mathbf{k}} \hat{Q}_{\mathbf{k}, \lambda} - i \hat{P}_{\mathbf{k}, \lambda}}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}}} = \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2\pi\hbar c^2}} \hat{q}_{\mathbf{k}, \lambda}^* ,\end{aligned}\tag{2.4.11}$$

die folgende Kommutationsrelationen erfüllen:

$$[\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}, \hat{a}_{\mathbf{k}', \lambda'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{\lambda, \lambda'} , \quad [\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}, \hat{a}_{\mathbf{k}', \lambda'}] = [\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger, \hat{a}_{\mathbf{k}', \lambda'}^\dagger] = 0 .\tag{2.4.12}$$

Die Energie des Strahlungsfeldes (Hamilton-Operator des Strahlungsfeldes) ist dann

$$\hat{H}_{\text{SF}} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} + \frac{1}{2} \right) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{N}_{\mathbf{k}, \lambda} + \frac{1}{2} \right) ,\tag{2.4.13}$$

wobei $\hat{N}_{\mathbf{k},\lambda}$ der Zahloperator für die Photonen in der Mode (\mathbf{k}, λ) ist. Wie im Fall des harmonischen Oszillators sind die stationären und normierten Eigenzustände von \hat{H}_{SF} durch die normierten Eigenzustände von $\hat{N}_{\mathbf{k},\lambda}$ gegeben. Insbesondere haben wir also

$$\frac{\left(\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger\right)^{N_{\mathbf{k},\lambda}} \cdots \left(\hat{a}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}^\dagger\right)^{N_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}}}{\sqrt{N_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}! \cdots N_{\mathbf{k},\lambda}! \cdots}} |0, \dots, 0, \dots\rangle = |N_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}, \dots, N_{\mathbf{k},\lambda}, \dots\rangle . \quad (2.4.14)$$

Wie im Fall des harmonischen Oszillators gilt auch

$$\begin{aligned} \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} |N_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}, \dots, N_{\mathbf{k},\lambda}, \dots\rangle &= \sqrt{N_{\mathbf{k},\lambda}} |N_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}, \dots, N_{\mathbf{k},\lambda} - 1, \dots\rangle , \\ \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger |N_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}, \dots, N_{\mathbf{k},\lambda}, \dots\rangle &= \sqrt{N_{\mathbf{k},\lambda} + 1} |N_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}, \dots, N_{\mathbf{k},\lambda} + 1, \dots\rangle . \end{aligned} \quad (2.4.15)$$

2.4.2 Feldoperatoren

In dieser Sprache können wir damit auch das Vektorpotential als Operator schreiben. Diesen bezeichnet man als Feldoperator,

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k},\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}}}} \left[\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right] , \quad (2.4.16)$$

womit wir nun den Hamilton-Operator H_K neu schreiben können. Wir beschränken uns auf die Kopplung des Feldes an die paramagnetische Stromdichte,

$$\begin{aligned} H'_K &= -\frac{e}{c} \int d^3r \mathbf{j}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{e}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k},\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_{\mathbf{k}}}} \left[\mathbf{j}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} + \mathbf{j}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda)^* \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \right] . \end{aligned} \quad (2.4.17)$$

Diese Neuformulierung unter Einbezug der Strahlungsquantisierung ist eine Vorwegnahme der zweiten Quantisierung, die wir später behandeln werden, wenn wir uns mit Vielteilchenproblemen beschäftigen werden.

2.4.3 Photon-Absorption und -Emission

Tatsächlich erlaubt uns die Strahlungsquantisierung neue Aspekte der Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung zu diskutieren. Betrachten wir zunächst den Fall der Absorption. Dies entspricht dem Übergang zwischen zwei Zuständen:

$$|0; N_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} \cdots N_{\mathbf{k},\lambda} \cdots\rangle \rightarrow |n; N_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} \cdots N_{\mathbf{k},\lambda} - 1 \cdots\rangle \quad (2.4.18)$$

mit $\hbar\omega_{\mathbf{k}} = \varepsilon_n - \varepsilon_0 > 0$, d.h. ein Photon der Mode (\mathbf{k}, λ) wird absorbiert. Das Matrixelement der Übergangsrate zerfällt in zwei Teile:

$$\begin{aligned} \langle n; N_{\mathbf{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\mathbf{k}\lambda} - 1 \cdots | \hat{H}'_K | 0; N_{\mathbf{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\mathbf{k}\lambda} \cdots \rangle &= -\frac{e}{\sqrt{L^3}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_{\mathbf{k}}}} \\ &\times \langle n | \hat{\mathbf{j}}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle \underbrace{\langle N_{\mathbf{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\mathbf{k}\lambda} - 1 \cdots | \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} | N_{\mathbf{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\mathbf{k}\lambda} \cdots \rangle}_{=\sqrt{N_{\mathbf{k}\lambda}}} . \end{aligned} \quad (2.4.19)$$

Somit ist die Übergangsrate

$$\Gamma_{0 \rightarrow n; \mathbf{k}\lambda} = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega_{\mathbf{k}} L^3} |\langle n | \hat{\mathbf{j}}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle|^2 N_{\mathbf{k}\lambda} \delta(E_n - E_0 - \hbar\omega) , \quad (2.4.20)$$

identisch mit dem früheren Resultat (2.2.18).

Analog berechnen wir die Photonemissionsrate mit dem Matrixelement

$$\begin{aligned} \langle 0; N_{\mathbf{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\mathbf{k}\lambda} + 1 \cdots | \hat{H}'_K | n; N_{\mathbf{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\mathbf{k}\lambda} \cdots \rangle &= -\frac{e}{\sqrt{L^3}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}}} \\ &\times \langle 0 | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) | n \rangle \underbrace{\langle N_{\mathbf{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\mathbf{k}\lambda} + 1 \cdots | \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger | N_{\mathbf{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\mathbf{k}\lambda} \cdots \rangle}_{=\sqrt{N_{\mathbf{k}\lambda}+1}} , \end{aligned} \quad (2.4.21)$$

woraus sich die Emissionsrate ergibt

$$\Gamma_{n \rightarrow 0; \mathbf{k}\lambda} = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega_{\mathbf{k}} L^3} |\langle 0 | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) | n \rangle|^2 (N_{\mathbf{k}\lambda} + 1) \delta(E_n - E_0 - \hbar\omega) . \quad (2.4.22)$$

Im Gegensatz zur Diskussion mit dem klassischen Strahlungsfeld finden wir hier, dass die Absorptions- und Emissionsrate unterschiedlich sind. Der Faktor $N_{\mathbf{k},\lambda} + 1$ lässt sich zerlegen in den Teil $N_{\mathbf{k},\lambda}$, der von der Photondichte abhängt und die induzierte Emission beschreibt, und der '1', die nicht vom Strahlungsfeld abhängt und als *spontane Emission* interpretiert wird. Dieser Aspekt war in der Behandlung mit dem klassischen Strahlungsfeld nicht enthalten. Erst das Konzept der Photonen (ein Übergang entspricht der Absorption oder Emission eines Photons) erlaubt es uns, über spontane Übergänge zu sprechen. In diesem Zugang wird also die Strahlung in das quantenmechanische System miteingeschlossen und tritt nicht bloss als äusseres zeitabhängiges Potential auf. Man kann die spontane Emission auch als durch Vakuumfluktuationen (die 'Nullpunktsstrahlung' der Photonen) induziert betrachten.

2.5 Absorption und Emission von Photonen nach Einstein

Schon vor der Entwicklung der modernen Version der Quantenmechanik hat Einstein im Jahre 1917 aus der Annahme der quantisierten Absorption und Emission der Strahlung erstaunlich viele der oben erwähnten Zusammenhänge herleiten können.

Die mittlere Anzahl Photonen in der Mode (\mathbf{k}, λ) ist im thermischen Gleichgewicht durch

$$\bar{N}_{\mathbf{k},\lambda} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N e^{-N\hbar c|\mathbf{k}|/k_B T}}{\sum_{N=0}^{\infty} e^{-N\hbar c|\mathbf{k}|/k_B T}} = \frac{1}{e^{\hbar c|\mathbf{k}|/k_B T} - 1} \quad (2.5.1)$$

gegeben, wobei k_B der Boltzmann-Faktor ist. Die mittlere Energie ist daher

$$E_{\mathbf{k},\lambda} = \hbar c|\mathbf{k}| \bar{N}_{\mathbf{k},\lambda} = \frac{\hbar c|\mathbf{k}|}{e^{\hbar c|\mathbf{k}|/k_B T} - 1} . \quad (2.5.2)$$

Die Strahlung in einem Hohlraum steht im Energieaustausch mit den Wänden, die aus Atomen in verschiedenen Energieniveaus bestehen. Die relative Verteilung der Atomzustände die durch Übergänge der Frequenz $\omega_k = c|\mathbf{k}|$ miteinander verbunden sind, wird im Gleichgewicht durch eine Boltzmann-Verteilung bestimmt:

$$\frac{P_n}{P_0} = \frac{e^{-E_n/k_B T}}{e^{-E_0/k_B T}} . \quad (2.5.3)$$

Dabei entspricht die Energie E_0 dem Zustand $|0\rangle$ und E_n dem Zustand $|n\rangle$, wobei $\hbar\omega_{\mathbf{k}} = E_n - E_0$.

Die Absorption und induzierte Emission von Photonen können durch die folgenden Ratengleichungen beschrieben werden

$$\left(\frac{dN_{\mathbf{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{abs}} = -BN_{\mathbf{k},\lambda}P_0, \quad (2.5.4)$$

$$\left(\frac{dN_{\mathbf{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{ind-em}} = +BN_{\mathbf{k},\lambda}P_n, \quad (2.5.5)$$

wobei B ein reeller positiver Koeffizient ist. Die Raten sind proportional zur mittleren Zahl der Photonen, sowie zur Wahrscheinlichkeit ein Atom im Zustand $|0\rangle$ (Absorption) beziehungsweise $|n\rangle$ (Emission) zu finden. Da $P_n < P_0$, gilt

$$\left(\frac{dN_{\mathbf{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{abs}} + \left(\frac{dN_{\mathbf{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{ind-em}} \neq 0 , \quad (2.5.6)$$

so dass im Laufe der Zeit die Zahl der Photonen kontinuierlich abnehmen würde und natürlich auch die Verteilung der Atomzustände nicht mehr dem Verhältnis in (2.5.3) entsprechen könnte. Offensichtlich benötigen wir für das thermische Gleichgewicht eine zusätzliche Emissionskomponente. Diese entspricht der spontanen Emission, gegeben durch

$$\left(\frac{dN_{\mathbf{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{spont-em}} = AP_n , \quad (2.5.7)$$

und ist unabhängig von der Zahl der vorhanden Photonen. Mit dem zusätzlichen Koeffizienten A haben wir genügend freie Variablen, um das thermische Gleichgewicht zu

gewährleisten:

$$\begin{aligned}
0 &= \left(\frac{dN_{\mathbf{k},\lambda}}{dt} \right)_{\text{abs}} + \left(\frac{dN_{\mathbf{k},\lambda}}{dt} \right)_{\text{ind-em}} + \left(\frac{dN_{\mathbf{k},\lambda}}{dt} \right)_{\text{spont-em}} \\
&= BN_{\mathbf{k},\lambda}(P_n - P_0) + AP_n .
\end{aligned} \tag{2.5.8}$$

Diese Gleichung wird durch

$$N_{\mathbf{k},\lambda} = \bar{N}_{\mathbf{k},\lambda} \quad \text{und} \quad A = B\bar{N}_{\mathbf{k},\lambda} (e^{(E_n - E_0)/k_B T} - 1) = B \tag{2.5.9}$$

gelöst, so dass die Emissionsrate die Form hat,

$$\left(\frac{dN_{\mathbf{k},\lambda}}{dt} \right)_{\text{total-em}} = AP_n (N_{\mathbf{k},\lambda} + 1) , \tag{2.5.10}$$

was genau dem Resultat unserer früheren Diskussion (2.4.22) entspricht. Nun wird auch klar, wie die Einstein-Koeffizienten A und B mit dem Matrixelement der Goldenen Regel zusammenhängen.

2.5.1 Spontane Emissionsrate im Wasserstoff-Atom

Als Beispiel betrachten wir den spontanen Übergang $|2p\rangle \rightarrow |1s\rangle$ im Wasserstoff-Atom in der elektrischen Dipolnäherung:

$$\begin{aligned}
\Gamma_{2p \rightarrow 1s} &= \sum_{\mathbf{k},\lambda} \frac{4\pi^2 e^2}{\omega L^3} \delta(E_{2p} - E_{1s} - \hbar\omega) |\langle 1s | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) | 2p \rangle|^2 \\
&= \sum_{\lambda} \int \frac{d\Omega_{\mathbf{k}}}{(2\pi)^3} d\omega \frac{\omega^2}{c^3} \frac{4\pi^2 e^2}{\omega} \delta(E_{2p} - E_{1s} - \hbar\omega) \omega^2 \underbrace{|\langle 1s | \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) | 2p \rangle|^2}_{\approx 0.55 a_0^2} .
\end{aligned} \tag{2.5.11}$$

Alles zusammengenommen ergibt sich

$$\Gamma_{2p \rightarrow 1s} = \frac{2\omega_{2p-1s}^3 e^2}{3c^3 \hbar} 0.55 a_0^2 \approx 6 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \quad \Rightarrow \quad \text{Zerfallszeit} \quad \tau \approx 10^{-9} \text{ s} . \tag{2.5.12}$$

Wenn wir diese als Linienbreite des angeregten Zustandes betrachten, dann ergibt sich

$$\frac{\hbar\Gamma}{\varepsilon_{2p} - \varepsilon_{1s}} \approx 4 \times 10^{-8} , \tag{2.5.13}$$

d.h. die Verbreiterung der Absorptionslinie durch spontane Zerfälle ist äusserst klein.

2.6 Lichtstreuung

Schliesslich wollen wir noch untersuchen, wie elektromagnetische Strahlung durch geladene Teilchen gestreut wird, wobei wir hier auch die Teilchennatur der Strahlung mitberücksichtigen wollen. Das bedeutet, dass wir uns für Prozesse interessieren, bei denen ein Übergang zwischen einem Anfangs- und einem Endzustand der folgenden Form stattfindet:

$$|0; N_{\mathbf{k},\lambda}, N_{\mathbf{k}',\lambda'} = 0\rangle \implies |n; N_{\mathbf{k},\lambda} - 1, N_{\mathbf{k}',\lambda'} = 1\rangle . \quad (2.6.1)$$

Aus dem Hamilton-Operator (2.2.8) lesen wir ab, dass solche Prozesse in erster Ordnung möglich sind, und zwar vermöge der Terme

$$\hat{H}_I = \frac{e^2}{2mc^2} \int d^3r \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r})^2 . \quad (2.6.2)$$

Ausserdem gibt es in zweiter Ordnung (via Zwischenzustände) den Term

$$\hat{H}_{II} = -\frac{e}{c} \int d^3r \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) + e \int d^3r e \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\phi}(\mathbf{r}) \quad (2.6.3)$$

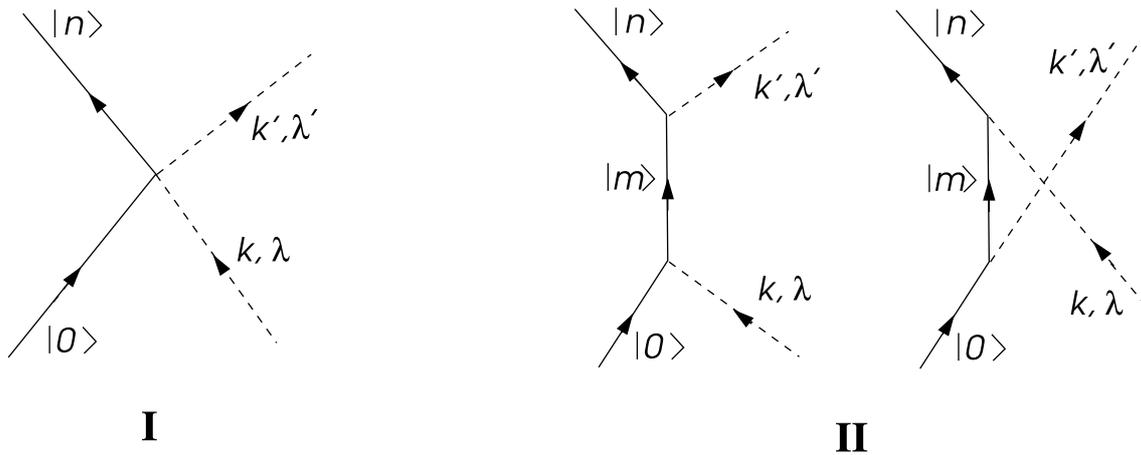


Abbildung 4: Feynman-Diagramme der beiden Prozesse.

2.6.1 Der erste Ordnung Beitrag

Wir betrachten zunächst den Beitrag von \hat{H}_I . Das Matrixelement, dass wir berechnen müssen, ist

$$\begin{aligned}
M_I &= \langle n; N_{\mathbf{k},\lambda} - 1, N_{\mathbf{k}',\lambda'} = 1 | \hat{H}_I | 0; N_{\mathbf{k},\lambda}, N_{\mathbf{k}',\lambda'} = 0 \rangle \\
&= \frac{e^2}{2mc^2} \int d^3r \langle n | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | 0 \rangle \underbrace{\langle N_{\mathbf{k},\lambda} - 1, N_{\mathbf{k}',\lambda'} = 1 | \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r})^2 | N_{\mathbf{k},\lambda}, N_{\mathbf{k}',\lambda'} = 0 \rangle}_{= 2 \frac{2\pi\hbar c^2}{L^3 \sqrt{\omega\omega'}} \sqrt{N_{\mathbf{k},\lambda}} \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda') e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}}, \\
& \hspace{15em} (2.6.4)
\end{aligned}$$

wobei $\omega = c|\mathbf{k}|$ und $\omega' = c|\mathbf{k}'|$ bezeichnet, und wir (2.4.16) verwendet haben. Ausgedrückt durch den klassischen Elektronenradius

$$r_0 = \frac{e^2}{mc^2} = 2.8 \times 10^{-13} \text{ cm} \quad (2.6.5)$$

ergibt sich damit für das Matrixelement

$$M_I = r_0 \frac{2\pi\hbar c^2}{L^3 \sqrt{\omega\omega'}} \sqrt{N_{\mathbf{k},\lambda}} \langle n | \hat{\rho}_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} | 0 \rangle \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda') \quad (2.6.6)$$

mit $\hat{\rho}_{\mathbf{k}}$ als Fouriertransformierte von $\hat{\rho}(\mathbf{r})$. Die Übergangsrate ergibt sich aus der Goldenen Regel

$$\begin{aligned}
\Gamma_{0 \rightarrow n; (\mathbf{k}, \lambda) \rightarrow (\mathbf{k}', \lambda')} &= \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_0 + \hbar\omega - E_n - \hbar\omega') \left(\frac{2\pi\hbar r_0 c^2}{L^3} \right)^2 \frac{N_{\mathbf{k},\lambda}}{\omega\omega'} \\
&\quad \times |\mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda')|^2 |\langle n | \hat{\rho}_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} | 0 \rangle|^2. \quad (2.6.7)
\end{aligned}$$

Wenn wir nun die Streuung der Photonen in einen gewissen Raumwinkel $d\Omega_{\mathbf{k}'}$ um \mathbf{k}' betrachten und mit der Stromdichte der einfallenden Photonen normieren, $j_{ph} = cN_{\mathbf{k},\lambda}/L^3$, dann finden wir den differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\mathbf{k}'}} = r_0^2 \frac{\omega'}{\omega} |\mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda')|^2 |\langle n | \hat{\rho}_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} | 0 \rangle|^2. \quad (2.6.8)$$

Wir nehmen nun an, dass die Photonenergie sehr viel grösser ist als die Bindungsenergie der Elektronen zu den Atomen. Dann dürfen wir die Elektronen als frei betrachten. Für ein einzelnes Elektron ergibt sich

$$\langle n | \hat{\rho}_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} | 0 \rangle = \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_0, \mathbf{k}'+\mathbf{q}_n}, \quad (2.6.9)$$

wobei der Impuls des Elektrons von $\hbar\mathbf{q}_0$ in $\hbar\mathbf{q}_n$ übergeht. Der differentielle Wirkungsquerschnitt ist dann

$$\frac{d\sigma_{\mathbf{q}_0 \rightarrow \mathbf{q}_n}}{d\Omega_{\mathbf{k}'}} = r_0^2 \frac{\omega'}{\omega} |\mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda')|^2 \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_0, \mathbf{k}'+\mathbf{q}_n}. \quad (2.6.10)$$

Wenn wir über alle \mathbf{q}_n (Elektron-Endzustand) summieren, ergibt sich für die Photonenstreuung

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\mathbf{k}'}} = r_0^2 \frac{\omega'}{\omega} |\mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda')|^2 \quad (2.6.11)$$

als die Wahrscheinlichkeit, bei festem Einfallswellenvektor \mathbf{k} ein gestreutes Photon im Raumwinkel $d\Omega_{\mathbf{k}'}$ um \mathbf{k}' zu finden. Dies ist die sogenannte **Thomson-Streuung**, die dem nicht-relativistischen Grenzfall der Compton-Streuung entspricht. Offensichtlich ist die Streuung am stärksten, wenn sich die Polarisation nicht ändert. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Polarisation immer senkrecht auf der Propagationsrichtung der Photonen steht.

2.6.2 Zweite Ordnung

Nun wenden wir uns den Termen zu, die Streuung in zweiter Ordnung, via einem Zwischenzustand, ergeben. Anstelle des Hamilton-Operators \hat{H}_{II} verwenden wir jedoch eine modifizierte Form: Wir schreiben den Hamilton-Operator um, indem wir folgende Eichtransformation vornehmen.

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{r}, t) = -\mathbf{r} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) &\Rightarrow \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \rightarrow \mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) = -\sum_{\mu} r_{\mu} \nabla A_{\mu}(\mathbf{r}, t). \\ &\Rightarrow \phi \rightarrow \phi'(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{c} \mathbf{r} \cdot \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (2.6.12)$$

Aus (2.2.8) ergibt sich dann

$$\hat{H}_{II} = -\int d^3r \sum_{\mu, \nu} \frac{e}{c} \hat{j}_{\mu} r_{\nu} \nabla_{\mu} \hat{A}_{\nu}(\mathbf{r}, t) - e \int d^3r \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) \hat{\rho}(\mathbf{r}), \quad (2.6.13)$$

wobei

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) \\ &= \frac{i}{c\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega_{\mathbf{k}}t} + \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^{\dagger} \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + i\omega_{\mathbf{k}}t} \right). \end{aligned} \quad (2.6.14)$$

In (2.6.13) ist der erste der beiden Terme um α kleiner als der zweite, auf den wir uns nun beschränken werden. Wir betrachten das Matrixelement für den Übergang zwischen den Zuständen $|0\rangle$ und $|n\rangle$, wobei wir über einen Zwischenzustand $|m\rangle$ gehen. Dies ergibt ein Matrixelement zweiter Ordnung in \hat{H}_{II} :

$$\begin{aligned}
M_{0 \rightarrow n} &= \sum_m \frac{\langle n; N_{\mathbf{k}, \lambda} - 1, N_{\mathbf{k}', \lambda'} = 1 | \hat{H}_{II} | m; N_{\mathbf{k}, \lambda} - 1, N_{\mathbf{k}', \lambda'} = 0 \rangle \langle m; N_{\mathbf{k}, \lambda} - 1, N_{\mathbf{k}', \lambda'} = 0 | \hat{H}_{II} | 0; N_{\mathbf{k}, \lambda}, N_{\mathbf{k}', \lambda'} = 0 \rangle}{\varepsilon_0 + \hbar\omega - \varepsilon_m + i\eta} \\
&+ \sum_m \frac{\langle n; N_{\mathbf{k}, \lambda} - 1, N_{\mathbf{k}', \lambda'} = 1 | \hat{H}_{II} | m; N_{\mathbf{k}, \lambda}, N_{\mathbf{k}', \lambda'} = 1 \rangle \langle m; N_{\mathbf{k}, \lambda}, N_{\mathbf{k}', \lambda'} = 1 | \hat{H}_{II} | 0; N_{\mathbf{k}, \lambda}, N_{\mathbf{k}', \lambda'} = 0 \rangle}{\varepsilon_0 - \hbar\omega' - \varepsilon_m + i\eta}, \tag{2.6.15}
\end{aligned}$$

wobei wir zwei mögliche Formen der Zwischenzustände haben, wie in der obigen Figur illustriert wurde ($\eta = 0_+$). Entweder wird zunächst ein Photon in der Mode (\mathbf{k}, λ) absorbiert und dann eines der Mode (\mathbf{k}', λ') emittiert, oder es wird zuerst das letztere emittiert und dann das erstere absorbiert.

Mit der Näherung $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \approx 1$ erhalten wir

$$\begin{aligned}
M_{0 \rightarrow n} &= \frac{2\pi\hbar e^2}{L^3} (N_{\mathbf{k}, \lambda} \omega \omega')^{1/2} \sum_m \left[\frac{\langle n | \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda') | m \rangle \langle m | \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle}{\varepsilon_0 + \hbar\omega - \varepsilon_m + i\eta} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\langle n | \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | m \rangle \langle m | \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda') | 0 \rangle}{\varepsilon_0 - \hbar\omega' - \varepsilon_m + i\eta} \right], \tag{2.6.16}
\end{aligned}$$

wobei $\hat{\mathbf{R}} = \sum_j \hat{\mathbf{r}}_j$. Die Goldene Regel führt dann auf

$$\Gamma_{0 \rightarrow n; (\mathbf{k}, \lambda) \rightarrow (\mathbf{k}', \lambda')} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\varepsilon_0 + \hbar\omega - \varepsilon_n - \hbar\omega') |M_{0 \rightarrow n}|^2. \tag{2.6.17}$$

Falls wir Γ durch den Strom der Photonen in der Mode (\mathbf{k}, λ) , $N_{\mathbf{k}, \lambda} c / L^3$, dividieren, erhalten wir den differentiellen Wirkungsquerschnitt:

$$\begin{aligned}
\frac{d\sigma_{0 \rightarrow n}}{d\Omega_{\mathbf{k}'}} &= \frac{e^4 \omega_k \omega'^3}{c^4} \left| \sum_m \left\{ \frac{\langle n | \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda') | m \rangle \langle m | \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle}{\varepsilon_0 + \hbar\omega - \varepsilon_m + i\eta} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{\langle n | \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | m \rangle \langle m | \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda') | 0 \rangle}{\varepsilon_0 - \hbar\omega' - \varepsilon_m + i\eta} \right\} \right|^2 \tag{2.6.18}
\end{aligned}$$

Diese Form der Streuung wird **Raman-Streuung** genannt und ist ein wichtiges Verfahren der Spektroskopie in der Festkörperphysik. Hier können Übergänge beobachtet werden, die in der einfachen Photonabsorption/-emission verboten sind. Beachte, dass die beiden Zustände $|0\rangle$ und $|n\rangle$ die gleiche Parität haben, während die Zwischenzustände die andere Parität aufweisen. Daher gibt es keinen direkten Dipolübergang zwischen $|0\rangle$ und $|n\rangle$. Ferner sind Resonanzen in der Raman-Streuung möglich, wenn $\hbar\omega' \approx \varepsilon_m - \varepsilon_0$ oder wenn $\hbar\omega \approx \varepsilon_m - \varepsilon_0$.

Man bezeichnet

$$\hbar\omega - \hbar\omega' = \varepsilon_n - \varepsilon_0 \quad \left\{ \begin{array}{l} > 0 \text{ Stokes-Streuung} \\ < 0 \text{ Anti-Stokes-Streuung} \end{array} \right. \tag{2.6.19}$$

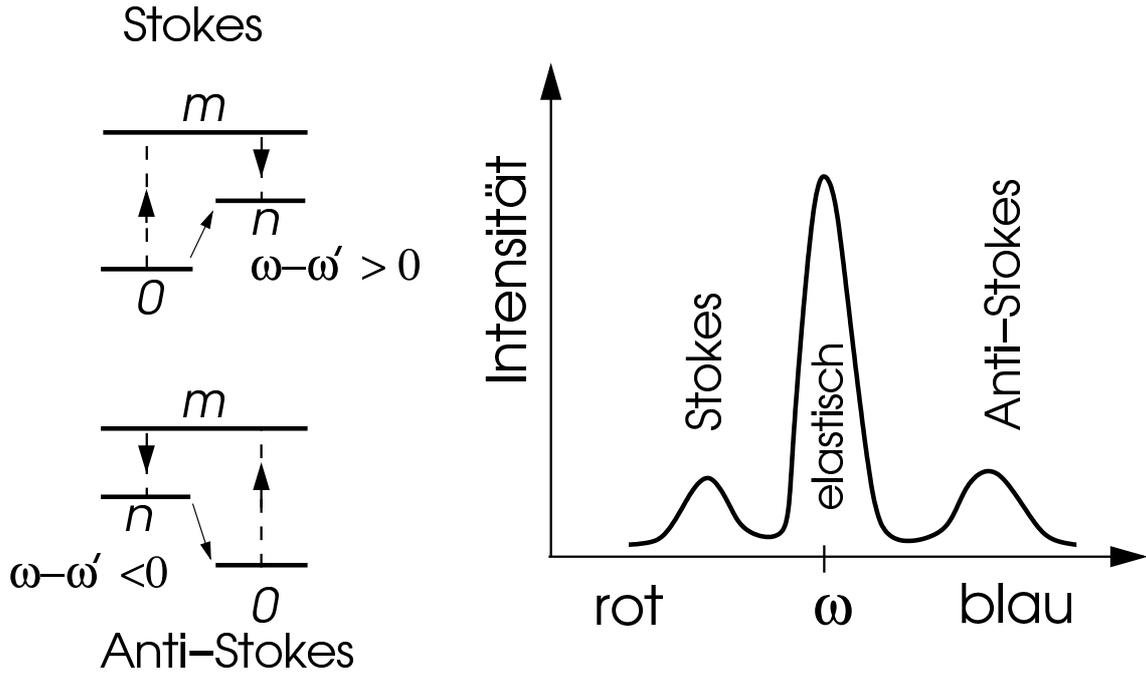


Abbildung 5: Während wir im Atom Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus untersuchen können, sind in Festkörpern die Gitterschwingungen (Phononen) wesentlich. Ein Raman-Streuprozess ergibt eine Stokes-Linie (Anti-Stokes-Linie), wenn ein Phonon erzeugt (absorbiert) wird.

Zum Abschluss möchten wir noch den Grenzfall elastischer Streuung untersuchen, d.h. $\omega = \omega'$ und $\varepsilon_n = \varepsilon_0$ während $\varepsilon_m - \varepsilon_0 \gg \hbar\omega$. Unter dieser Bedingung ergibt der differentielle Wirkungsquerschnitt (2.6.18):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega'} = \omega^4 \frac{e^4}{c^4} \left| \sum_m \left\{ \frac{\langle n | \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda') | m \rangle \langle m | \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle}{\varepsilon_0 - \varepsilon_m} + \frac{\langle n | \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | m \rangle \langle m | \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda') | 0 \rangle}{\varepsilon_0 - \varepsilon_m} \right\} \right|^2 \quad (2.6.20)$$

d.h. wir erhalten elastische Streuung der Photonen, die proportional zur vierten Potenz der Frequenz ist. Dies ist die sogenannte **Rayleigh-Streuung**, die Lord Rayleigh klassisch hergeleitet hatte. Die elastische Photon-Streuung ist also ultraviolett-dominiert. Damit verstehen wir, wieso der Himmel blau erscheint (blaues Licht wird maximal gestreut) und die Sonne am Abend rot erscheint (rot wird am wenigsten an der direkten Passage durch die Atmosphäre gehindert).

3 Identische Teilchen

Bisher haben wir uns meist mit quantenmechanischen Systemen beschäftigt, die nur aus einem Teilchen oder aus unterscheidbaren Teilchen bestehen. In der Natur gibt es jedoch Systeme mit vielen Teilchen. Falls es sich um identische Teilchen handelt, treten interessante neue Probleme auf, die wir in der klassischen Mechanik nicht kennen. Zwei Teilchen heissen identisch, wenn sie keine messbar unterschiedlichen Eigenschaften haben. Während in der klassischen Physik identische Teilchen immer unterscheidbar bleiben, da wir im Prinzip die Trajektorie jedes Teilchens verfolgen können, ist ein solches Verfahren in der Quantenmechanik nicht möglich. Wenn die Wellenfunktion zweier identischer quantenmechanischer Teilchen (Wellenpakete) überlappen, dann ist es nicht möglich, ihre ‘Trajektorien’ zu unterscheiden. Dies hat weitreichende Folgen, wie wir bald sehen werden.

3.1 Zustände und Observable von identischen Teilchen

Wir betrachten N identische Teilchen (z.B. N Elektronen, oder N π -Mesonen). Der Hamiltonoperator

$$H = H(1, 2, \dots, N) \quad (3.1.1)$$

ist symmetrisch in den Variablen $1, 2, \dots, N$. Hier bezeichnet $1 \equiv \mathbf{x}_1, \sigma_1$ Orts- und Spinfreiheitsgrad für Teilchen 1 und entsprechend für die übrigen Teilchen. Ebenso schreiben wir die Wellenfunktion in der Form

$$\psi = \psi(1, 2, \dots, N) . \quad (3.1.2)$$

Der **Permutationsoperator** P_{ij} welcher $i \leftrightarrow j$ miteinander vertauscht, hat auf eine beliebige N -Teilchen-Wellenfunktion die Wirkung

$$P_{ij}\psi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \psi(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N) . \quad (3.1.3)$$

Da $P_{ij}^2 = 1$ hat P_{ij} die Eigenwerte ± 1 . Wegen der Symmetrie des Hamilton-Operators gilt für jedes Element P der Permutationsgruppe S_N

$$P H = H P . \quad (3.1.4)$$

Die Permutationsgruppe S_N hat $N!$ Elemente; jede Permutation kann als Produkt von Transpositionen P_{ij} dargestellt werden. Tatsächlich wird die gesamte Permutationsgruppe von den Transpositionen $\sigma_i \equiv P_{i,i+1}$ erzeugt. In der Tat ist S_N die durch die σ_i , $i = 1, \dots, N - 1$ erzeugte Gruppe modulo der Relationen

$$\sigma_i \sigma_{i+1} \sigma_i = \sigma_{i+1} \sigma_i \sigma_{i+1} , \quad i = 1, \dots, N - 2 \quad (3.1.5)$$

$$\sigma_i \sigma_j = \sigma_j \sigma_i , \quad |i - j| \geq 2 \quad (3.1.6)$$

$$\sigma_i \sigma_i = 1 \quad (3.1.7)$$

Wir nennen ein Element von S_N **gerade**, falls es sich als Produkt einer geraden Zahl von Transpositionen schreiben lässt; andernfalls heisst es **ungerade**. [Die einzige Relation, die

die Anzahl der Transpositionen verändert, ist (3.1.7); da sie die Anzahl der Transpositionen um zwei verändert, macht die Definition von ‘gerade’ und ‘ungerade’ Sinn.]

Auf dem Hilbertraum der Wellenfunktionen ist jede Permutation durch einen unitären Operator dargestellt. Dies folgt einfach daraus, dass

$$\langle \phi | \psi \rangle = \langle P\phi | P\psi \rangle , \quad (3.1.8)$$

da das Skalarprodukt (Integral im \mathbb{R}^{3N}) unabhängig von der Reihenfolge der Integrale ist. Daher folgt dann, dass

$$\begin{aligned} \langle \phi | P\psi \rangle &= \langle P^{-1}\phi | P^{-1}P\psi \rangle \\ &= \langle P^{-1}\phi | \psi \rangle = \langle P^\dagger \phi | \psi \rangle , \end{aligned} \quad (3.1.9)$$

was daher impliziert, dass

$$P^\dagger = P^{-1} , \quad (3.1.10)$$

also, dass P unitär ist.

Identische Teilchen werden durch jeden physikalischen Prozess gleichartig beeinflusst. Daher müssen die zugehörigen Operatoren S symmetrisch sein, d.h. sie erfüllen für jedes $P \in S_N$

$$[P, S] = 0 . \quad (3.1.11)$$

Der Erwartungswert eines symmetrischen Operators S in einem Zustand ψ erfüllt immer

$$\langle \psi | S | \psi \rangle = \langle P\psi | S | P\psi \rangle , \quad (3.1.12)$$

wobei P eine beliebige Permutation ist, da wir die linke Seite als

$$\langle P\psi | S | P\psi \rangle = \langle \psi | P^\dagger S P | \psi \rangle = \langle \psi | P^\dagger P S | \psi \rangle = \langle \psi | S | \psi \rangle \quad (3.1.13)$$

schreiben können. Sei ψ ein Eigenvektor von S mit Eigenwert s . Dann ist auch $P\psi$ ein Eigenvektor von S mit Eigenwert s , denn

$$SP\psi = PS\psi = Ps\psi = sP\psi . \quad (3.1.14)$$

Es folgt daher, dass ψ und $P\psi$ äquivalente Zustände des Zustandsraums beschreiben. Es ist dann natürlich zu verlangen, dass sich diese Zustände nur um eine Phase unterscheiden (da ja Zustände, die sich um eine Phase unterscheiden in demselben ‘Strahl’ liegen, und daher äquivalent sind); wir verlangen also

$$P\psi = U(P)\psi , \quad |U(P)| = 1 . \quad (3.1.15)$$

Da die Permutationen eine Gruppe bilden, gilt dann weiterhin

$$\begin{aligned} P_1 P_2 \psi &= P_1 U(P_2) \psi = U(P_2) U(P_1) \psi \\ &= U(P_1 P_2) \psi \end{aligned}$$

woraus folgt, dass

$$U(P_1)U(P_2) = U(P_1P_2) . \quad (3.1.16)$$

Dies bedeutet, dass die Phasen $U(P)$ eine 1-dimensionale Darstellung der Permutationsgruppe bilden. Die Permutationsgruppe hat genau zwei 1-dimensionale Darstellungen: die triviale Darstellung

$$U_+(P) = 1 , \quad \text{für alle } P \quad (3.1.17)$$

und die Darstellung

$$U_-(P) = \begin{cases} +1 & \text{falls } P \text{ gerade ist} \\ -1 & \text{falls } P \text{ ungerade ist.} \end{cases} \quad (3.1.18)$$

Die zugehörigen Wellenfunktionen sind dann entweder total symmetrisch, also erfüllen

$$P\psi = \psi , \quad \text{Bosonen} \quad (U_+) \quad (3.1.19)$$

oder sind anti-symmetrisch, d.h. erfüllen

$$P_{ij}\psi = -\psi , \quad \text{Fermionen}(U_-) . \quad (3.1.20)$$

Die Teilchen, deren Wellenfunktionen (3.1.19) erfüllen nennt man **Bosonen**; jene die (3.1.20) erfüllen **Fermionen**. Im Rahmen der lokalen Quantenfeldtheorie kann man zeigen, dass Bosonen ganz-zahligen Spin haben, Fermionen hingegen halb-zahligen Spin (Spin-Statistik Theorem).

Da der Hamiltonoperator, der die Zeitentwicklung beschreibt, ein physikalische Operator ist und daher mit den Permutationen vertauscht, sind diese Symmetrieeigenschaften zeitlich konstant.

Im obigen haben wir angenommen, dass die Wirkung von P durch eine Phase dargestellt ist, also dass wir eine 1-dimensionale Darstellung der Permutationsgruppe haben. Man könnte sich auch vorstellen, dass es Teilchen gibt, deren Wellenfunktionen sich in einer höher-dimensionalen Darstellung der Permutationsgruppe transformieren. Solche Teilchen nennt man ‘Parateilchen’, und die zugehörige Statistik wird ‘Parastatistik’ genannt. Es gibt bis anhin keine experimentelle Evidenz für solche Teilchen. Weiter unten werden wir jedoch sehen, dass es in zwei Dimensionen Teilchen mit ‘exotischer Statistik’ gibt — siehe Kapitel 3.5.

3.1.1 Zusammengesetzte Systeme

Quantenmechanische Systeme wie Atome, die aus mehreren elementareren Teilchen zusammengesetzt sind, verhalten sich als ganzes genommen auch entweder wie Fermionen oder wie Bosonen. Dabei gilt die Regel, dass ein solches zusammengesetztes Teilchen ein Fermion ist, falls es eine ungerade Zahl von Fermionen enthält; sonst ist es ein Boson. Die Zahl der enthaltenen Bosonen spielt dabei keine Rolle. Dies folgt zum Beispiel aus dem Spin-Statistik Theorem: gemäss der Clebsch-Gordon Reihe transformiert sich das Tensorprodukt einer geraden Anzahl von halb-ganzen Spins und einer beliebigen Anzahl

ganz-zahliger Spins, in einer Darstellung, deren Gesamtspin ganz-zahlig ist. Falls eine ungerade Anzahl halb-ganzer Spins im Tensorprodukt auftauchen so ist auch der Gesamtspin halb-ganz.

Zum Beispiel ist das Wasserstoff-Atom, aus einem Elektron und einem Proton (also zwei Fermionen) bestehend, ein Boson. Das Deuteron, das noch ein zusätzliches (fermionisches) Neutron enthält, ist hingegen ein Fermion. Genauso lassen sich fermionische und bosonische Helium-Atome unterscheiden, wobei die ersteren einen Kern aus zwei Protonen und einem Neutron besitzen (^3He), währenddem die letzteren noch ein zusätzliches Neutron enthalten (^4He). Zusammen mit den beiden Elektronen ergibt dies ein Fermion beziehungsweise Boson. Dies hat weitreichende Folgen für die Quanteneigenschaften der beiden Helium-Isotope: wenn sie in grosser Zahl vorkommen, bilden sie sehr unterschiedliche Quantenflüssigkeiten.

Als Beispiel dafür betrachten wir das System zweier Wasserstoff-Atome, deren gemeinsame Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_2)$, wobei \mathbf{r}_i und \mathbf{R}_i die Koordinate des Elektrons beziehungsweise Protons des i -ten Atoms ist (inkl. Spins). Nun gilt für die Vertauschung der Teilchen (beachte, dass es nur Sinn macht, identische Teilchen zu vertauschen):

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_2) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_1; \mathbf{r}_1, \mathbf{R}_2) = -\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}_2; \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_1) = +\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{R}_1) , \quad (3.1.21)$$

d.h. wenn wir die beiden Atome als ganzes vertauschen, dann verhalten sie sich wie Bosonen. Jedoch bleibt der fermionische Charakter der Elektronen und Protonen erhalten.

3.2 Symmetrisierung und Anti-Symmetrisierung

Sei ψ eine nicht notwendigerweise symmetrische oder anti-symmetrische Wellenfunktion. Dann kann man die Wellenfunktion immer symmetrisieren, bzw. anti-symmetrisieren. Dazu definieren wir

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} P\psi , \quad \psi_a = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} (-1)^{|P|} P\psi , \quad (3.2.1)$$

wobei $|P| = 0$ für gerade Permutationen, und $|P| = 1$ für ungerade Permutationen. Man kann dann leicht sehen, dass ψ_s symmetrisch ist,

$$Q\psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} QP\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P' \in S_N} P'\psi = \psi_s , \quad (3.2.2)$$

wobei Q eine beliebige Permutation ist. Entsprechend gilt

$$Q\psi_a = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} (-1)^{|P|} QP\psi = (-1)^{|Q|} \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P' \in S_N} (-1)^{|P'|} \psi = (-1)^{|Q|} \psi_a \quad (3.2.3)$$

und ψ_a ist daher total anti-symmetrisch. Zum Beispiel gilt im Fall zweier Teilchen ($N = 2$)

$$\begin{aligned} \psi_s &= \frac{1}{2} (\psi(1, 2) + \psi(2, 1)) \\ \psi_a &= \frac{1}{2} (\psi(1, 2) - \psi(2, 1)) . \end{aligned}$$

Die Anti-Symmetrisierung betrifft die gesamte Wellenfunktion von Fermionen, also sowohl die räumliche Wellenfunktion als auch den Spinanteil. Um dies zu illustrieren betrachten wir zwei Fermionen mit Spin $1/2$, zum Beispiel zwei Elektronen. Wir schreiben die gesamte Wellenfunktion als $\psi(1, 2) = \psi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2) = f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi(s_1, s_2)$, wobei s_1 und s_2 die Spin-Vektoren sind, die die Werte $|\uparrow\rangle$ oder $|\downarrow\rangle$ annehmen können. Bezüglich des Gesamtspins transformiert sich das Gesamtsystem dann entweder in der Singulett ($S = 0$) oder der Triplett ($S = 1$) Darstellung. Die entsprechenden Zustände sind:

Singulett:

$$\chi_0(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[(\uparrow\downarrow) - (\downarrow\uparrow)] \quad \text{mit} \quad \underbrace{\chi_0(s_2, s_1) = -\chi_0(s_1, s_2)}_{\text{antisymmetrisch}} \quad (3.2.4)$$

Triplett:

$$\chi_1(s_1, s_2) = \left\{ \begin{array}{c} (\uparrow\uparrow) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[(\uparrow\downarrow) + (\downarrow\uparrow)] \\ (\downarrow\downarrow) \end{array} \right\} \quad \text{mit} \quad \underbrace{\chi_1(s_2, s_1) = +\chi_1(s_1, s_2)}_{\text{symmetrisch}} . \quad (3.2.5)$$

Die Gesamtwellenfunktion muss natürlich antisymmetrisch unter der Vertauschung der beiden Elektronen sein. Daraus folgt, dass

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= +f(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad \text{Spin-Singulett} \\ f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= -f(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad \text{Spin-Triplett.} \end{aligned} \quad (3.2.6)$$

Diese Eigenschaft hat eine wichtige Konsequenz für Fermionen. Wenn die beiden Elektronen den 'gleichen' Spin besitzen, sind sie zwangsläufig im Spin-Triplettzustand und sind folglich völlig identisch (selbst durch ihren Spin nicht unterscheidbar). Daher besitzen sie eine antisymmetrische orbitale Wellenfunktion mit

$$\psi(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}, s) = 0 . \quad (3.2.7)$$

Dies impliziert insbesondere, dass sich zwei identische Fermionen (Elektronen) nicht am gleichen Ort befinden können. (Bosonen haben in dieser Beziehung kein Problem.) Dies ist das *Pauli-Ausschliessungsprinzip*, welches allgemein formuliert aussagt, dass keine zwei (identischen) Fermionen sich im gleichen Zustand befinden können. Dieses fundamentale Prinzip bildet die Grundlage für das Verständnis der elektronischen Struktur der Atome sowie der kondensierten Materie.

3.3 Wellenfunktion nicht-wechselwirkender identischer Teilchen

Wir betrachten nun ein System von N identischen Teilchen in einem Potential V , die nicht untereinander wechselwirken. Der Hamiltonoperator ist dann von der Form

$$H = \sum_{j=1}^N H_j, \quad H_j = \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{x}}_j). \quad (3.3.1)$$

Die Zustände jedes Teilchens bilden einen separaten Hilbertraum, und der Zustandsraum des Gesamtsystems ist das Tensorprodukt der einzelnen Hilberträume. Jeder Zustand des N -Teilchensystems lässt sich daher als Linearkombination von Produktzuständen schreiben. Insbesondere ist dies für die stationären Zustände (die Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung) der Fall. Sei $\psi_\mu \in \mathcal{H}_j$ ein Eigenzustand von H_j ,

$$H_j \psi_\mu = E_\mu \psi_\mu \quad (3.3.2)$$

dann ist die Produktwellenfunktion

$$\Psi(1, \dots, N) = \psi_{\mu_1}(\mathbf{r}_1, s_1) \cdots \psi_{\mu_N}(\mathbf{r}_N, s_N) \quad (3.3.3)$$

eine Eigenfunktion von H ist mit der Energie

$$H\Psi = \left(\sum_{j=1}^N E_{\mu_j} \right) \Psi. \quad (3.3.4)$$

Diese Wellenfunktion $\Psi(1, \dots, N)$ hat im allgemeinen weder für bosonische noch für fermionische Teilchen die erforderlichen Symmetrie-Eigenschaften. Wie in Kapitel 3.2 können wir sie aber symmetrisieren oder anti-symmetrisieren. Im gegenwärtigen Fall führt das zu

$$\Psi_B(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} \psi_{\mu_1}(\mathbf{r}_{P(1)}, s_{P(1)}) \cdots \psi_{\mu_N}(\mathbf{r}_{P(N)}, s_{P(N)}) \quad (3.3.5)$$

im bosonischen Fall. Für Fermionen findet man

$$\Psi_F(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} (-1)^{|P|} \psi_{\mu_1}(\mathbf{r}_{P(1)}, s_{P(1)}) \cdots \psi_{\mu_N}(\mathbf{r}_{P(N)}, s_{P(N)}) . \quad (3.3.6)$$

Diese Funktion kann auch als Determinante (**Slater-Determinante**) geschrieben werden:

$$\Psi_F(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det} \begin{bmatrix} \psi_{\mu_1}(1) & \cdots & \psi_{\mu_1}(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_{\mu_N}(1) & \cdots & \psi_{\mu_N}(N) \end{bmatrix}. \quad (3.3.7)$$

Die Struktur der fermionischen Produktfunktion Ψ_F bedingt, dass $\Psi_F = 0$ falls sich mehr als ein Teilchen im selben Zustand befindet, also falls $\mu_j = \mu_k$ für $j \neq k$. [In diesem

Fall sind zwei Zeilen der Slater-Determinante gleich, und daher verschwindet Ψ_F . Der Zustandsindex μ_j beinhaltet hier natürlich auch den Spin-Freiheitsgrad.] Falls $\Psi_F \neq 0$ dann gilt

$$\langle \Psi_F | \Psi_F \rangle = 1 \quad (3.3.8)$$

vorausgesetzt, dass die ψ_μ orthonormiert sind. Im bosonischen Fall ist die Normierung von Ψ_B hingegen

$$\langle \Psi_B | \Psi_B \rangle = n_{\mu_1}! \cdots n_{\mu_r}! , \quad (3.3.9)$$

wobei n_{μ_j} die Anzahl der Teilchen im Zustand μ_j bezeichnet.

3.3.1 Grundzustand für Bosonen und Fermionen

Im Falle der Bosonen kann ein Zustand mit beliebig vielen Teilchen besetzt sein. Infolgedessen erhalten wir den Grundzustand, wenn alle Teilchen den Einteilchenzustand niedrigster Energie annehmen

$$\Psi_{B0}(1, \dots, N) = \psi_0(1) \cdots \psi_0(N) , \quad E = N E_0 . \quad (3.3.10)$$

Dies ist unabhängig vom Spin der Bosonen ($S = 0, 1, 2, \dots$).

Im Fall von Fermionen ist die Situation anders, da nicht alle Teilchen denselben Zustand annehmen können. Betrachte zum Beispiel den Fall von Spin 1/2 Teilchen, wobei wir annehmen wollen, dass der Hamiltonoperator nicht explizit vom Spin abhängt, so dass die beiden Zustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ dieselbe Energie besitzen. Im Grundzustand des Systems werden nun sukzessive die Zustände von der kleinsten Energie an mit je zwei Fermionen ($|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$) gefüllt. Dies ergibt die Energie

$$E = \begin{cases} 2 \sum_{j=1}^{N/2} E_j & N \text{ gerade} \\ 2 \sum_{j=1}^{(N-1)/2} E_j + E_{\frac{N+1}{2}} & N \text{ ungerade.} \end{cases} \quad (3.3.11)$$

Während für gerade N der Grundzustand nicht entartet ist, ist die Entartung zweifach für ungerade N , da das letzte Fermion beide Spins annehmen kann. Wir sprechen von einem Singulett beziehungsweise Duplett. Ein bekanntes Beispiel, das wir später eingehender betrachten werden, ist das Gas freier Elektronen, das sogenannte Fermigas, das ein gutes Modell für einfache Metalle darstellt.

3.4 Streuung identischer Teilchen

Wir betrachten zwei wechselwirkende Teilchen mit unterschiedlichem Impuls, die durch gegenseitige Streuung um einen gewissen Winkel θ aus ihren Bahnen abgelenkt werden. Da ihre Wellenfunktionen während des Streuprozesses überlappen, können wir ihre Trajektorien nicht mehr unterscheiden. Wir können uns daher zwei mögliche 'Trajektorien' vorstellen.

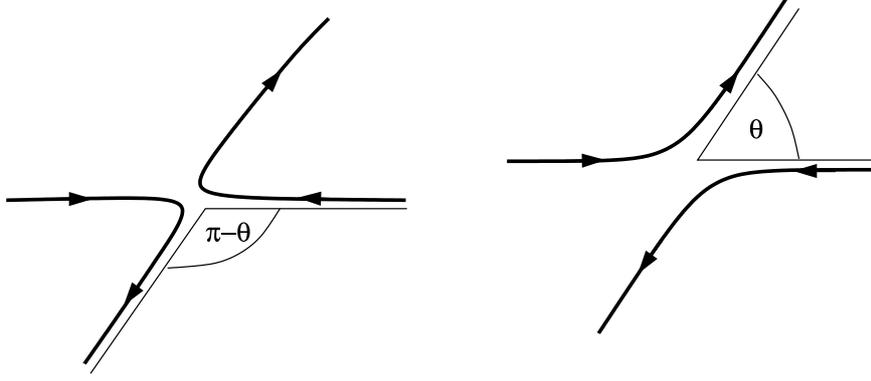


Abbildung 6: Zwei mögliche ‘Trajektorien’ ununterscheidbarer Teilchen.

3.4.1 Identische Bosonen ohne Spin

Im Fall von zwei Bosonen können wir die Wellenfunktion als

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/\hbar} \psi(\mathbf{r}) \quad (3.4.1)$$

schreiben, wobei \mathbf{p} den Schwerpunktsimpuls und $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ die Relativkoordinate bezeichnet. Für Bosonen muss die Gesamtwellenfunktion ϕ gerade unter der Vertauschung der beiden Teilchen sein, und daher gilt $\psi(\mathbf{r}) = +\psi(-\mathbf{r})$.

Die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$ beschreibt den Streuvorgang im Schwerpunktsystem. Die einlaufende Welle ist daher (für ein geeignetes \mathbf{k}) von der Form

$$\psi_{\text{ein}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} , \quad (3.4.2)$$

und die auslaufende Welle ist von der Form

$$\psi_{\text{aus}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{ikr}}{r} [f_k(\theta) + f_k(\pi - \theta)] . \quad (3.4.3)$$

Hierbei bezeichnet θ den Winkel relativ zur Einlaufrichtung; wegen der Rotationssymmetrie des Problems hängt die Streuamplitude $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ in diesem Fall nur von $k = |\mathbf{k}|$ und θ ab. Die relative Phase der beiden Terme (proportional zu \mathbf{r} und $-\mathbf{r}$) wurde hierbei durch Bedingung $\psi(\mathbf{r}) = +\psi(-\mathbf{r})$ festgelegt!

Der differentielle Wirkungsquerschnitt (die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen um den Winkel θ aus seiner Bahn abgelenkt wird) ist gegeben durch

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_k(\theta) + f_k(\pi - \theta)|^2 = |f_k(\theta)|^2 + |f_k(\pi - \theta)|^2 + 2\text{Re} \left[f_k^*(\theta) f_k(\pi - \theta) \right] , \quad (3.4.4)$$

d.h. wir erhalten einen Interferenzterm zwischen den beiden möglichen Trajektorien. Beachte, dass für den Winkel $\theta = \pi/2$,

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\pi/2} = 4|f_k(\pi/2)|^2 , \quad (3.4.5)$$

der Interferenzeffekt zu einem Faktor 4 führt; wären die Teilchen unterscheidbar gewesen, hätte man lediglich einen Faktor 2 erwartet!

Wir können die Streuamplitude auch in der Partialwellenzerlegung darstellen:

$$f_k(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) f_l . \quad (3.4.6)$$

Aus der Eigenschaft $P_l(\cos(\pi - \theta)) = P_l(-\cos \theta) = (-1)^l P_l(\cos \theta)$ ergibt sich, dass nur gerade l zu der Summe

$$f_{ks}(\theta) \equiv f_k(\theta) + f_k(\pi - \theta) = 2 \sum_{l \text{ gerade}} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) f_l \quad (3.4.7)$$

beitragen.

3.4.2 Identische Spin 1/2 Fermionen

Für den Fall von zwei Spin 1/2 Fermionen können wir analog zu (3.4.1) die Gesamtwellenfunktion als

$$\phi(1, 2) = e^{i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/\hbar} \psi(\mathbf{r}) \chi(s_1, s_2) \quad (3.4.8)$$

schreiben, wobei $\chi(s_1, s_2)$ die Spinkonfiguration angibt. Wir wollen annehmen, dass der Spin der beiden Elektronen keinen Einfluss auf das Streuverhalten hat.

Für den Fall der Spinsingulett-Konfiguration muss (wie wir oben gesehen haben) $\psi(\mathbf{r}) = +\psi(-\mathbf{r})$ gerade sein und das Interferenzverhalten ist wie im Fall der spin-losen Bosonen. Für den Fall der Triplett-Konfiguration, ist die Situation jedoch anders, da dann $\psi(\mathbf{r}) = -\psi(-\mathbf{r})$ ungerade sein muss. Dann ergibt sich für das asymptotische Verhalten

$$\psi(\mathbf{r}) \simeq e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \underbrace{[f_k(\theta) - f_k(\pi - \theta)]}_{= f_{ka}(\theta)} \frac{e^{ikr}}{r} \quad (3.4.9)$$

und folglich

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_{ka}(\theta)|^2 = |f_k(\theta)|^2 + |f_k(\pi - \theta)|^2 - 2\text{Re} \left[f_k^*(\theta) f_k(\pi - \theta) \right] . \quad (3.4.10)$$

Im Gegensatz zum symmetrischen Fall erhalten wir hier für 90°-Streuung nun

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\pi/2} = 0 . \quad (3.4.11)$$

Für die Partialwellenzerlegung finden wir aus der obigen Diskussion sofort, dass nur die ungeraden l zu $f_{ka}(\theta)$ beitragen

$$f_{ka}(\theta) = 2 \sum_{l \text{ ungerade}} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) f_l . \quad (3.4.12)$$

Falls wir unpolarisierte Fermionen aneinander streuen, dann sind die (gestreuten) Teilchen mit der Wahrscheinlichkeit $3/4$ im Triplet- und mit der Wahrscheinlichkeit $1/4$ im Singulett-Zustand. Der gesamte differentielle Wirkungsquerschnitt ist dann also

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}\Big|_{\text{unpolarisiert}} = \frac{3}{4} \frac{d\sigma}{d\Omega}\Big|_{\text{Triplet}} + \frac{1}{4} \frac{d\sigma}{d\Omega}\Big|_{\text{Singulett}} = |f_k(\theta)|^2 + |f_k(\pi - \theta)|^2 - \text{Re} \left[f_k^*(\theta) f_k(\pi - \theta) \right]. \quad (3.4.13)$$

Andererseits können wir auch die Situation analysieren, wo die beiden Fermionen durch ihren Spin unterscheidbar sind. Betrachten wir zum Beispiel die Situation, wo das eine Fermion den klar bestimmten Spin $|\uparrow\rangle$ besitzt, das andere hingegen den klar bestimmten Spin $|\downarrow\rangle$ hat. Da wir annehmen, dass die Streuung keinen Einfluss auf die Spins hat (und auch von ihnen auch nicht beeinflusst wird) können wir dann zwischen den beiden Konfigurationen in Figure 6 unterscheiden — siehe Figure 7

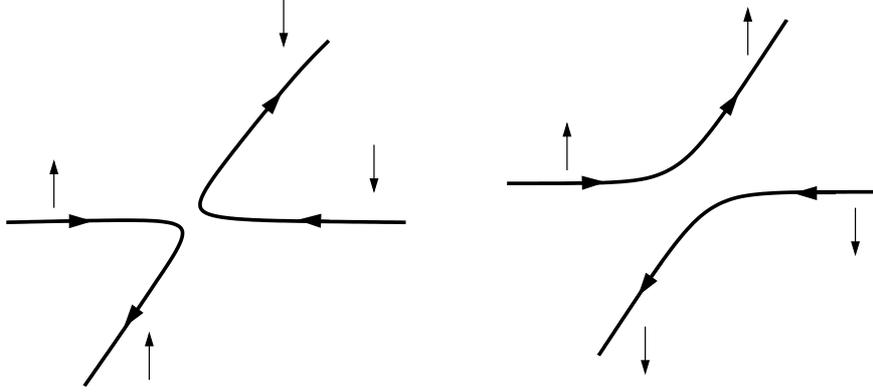


Abbildung 7: Zwei mögliche ‘Trajektorien’ durch ihren Spin unterscheidbarer Teilchen.

Wir würden daher erwarten, dass keine quantenmechanischen Interferenzeffekte auftreten sollen. Der Ausgangszustand ist eine Überlagerung des Singulett- und Triplet-Zustandes

$$|\uparrow\downarrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)}_{\chi_s(S=0, S_z=0)} + \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)}_{\chi_t(S=1, S_z=0)} \right]. \quad (3.4.14)$$

Der differentielle Wirkungsquerschnitt, ein Teilchen (unabhängig von seinem Spin) beim Winkel θ zu beobachten, ist daher

$$\frac{1}{2} \frac{d\sigma}{d\Omega}\Big|_{\text{Triplet}} + \frac{1}{2} \frac{d\sigma}{d\Omega}\Big|_{\text{Singulett}} = |f_k(\theta)|^2 + |f_k(\pi - \theta)|^2, \quad (3.4.15)$$

was in der Tat dem differentiellen Wirkungsquerschnitt unterscheidbarer Teilchen entspricht!

3.5 Zopfgruppenstatistik und Anyonen

In niedrigeren Raumdimensionen gibt es auch noch andere Arten von ‘Statistik’. Der Grund dafür ist topologische Natur und kann relativ einfach verstanden werden.

Die obige Behandlung eines Systems ununterscheidbarer Teilchen bestand darin, dass wir die Teilchen zunächst durchnumerierten (und damit unterschieden!), und dass wir dann in einem zweiten Schritt verlangt haben, dass die Resultate unter der Umbenennung der Teilchen invariant sein müssen. Konzeptionell ist das ein wenig unbefriedigend, da der Raum der nummerierten Teilchen keine physikalische Bedeutung besitzt. Es ist daher natürlicher, sofort mit dem ‘richtigen’ (klassischen) Konfigurationsraum zu arbeiten.

Betrachten wir also N ununterscheidbare Teilchen, die sich im \mathbb{R}^D bewegen. Wir nehmen an, dass die Teilchen punktförmig sind und nicht zwei Teilchen am selben Ort sein können; dann werden die möglichen Konfigurationen durch N disjunkte Punkte im \mathbb{R}^D beschrieben. Mathematisch ist dieser Konfigurationsraum daher der Quotientenraum

$$\mathcal{M}_{D,N} = (\mathbb{R}^{DN} - \Delta) / S_N, \quad (3.5.1)$$

wobei Δ die Menge

$$\Delta = \{(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \in (\mathbb{R}^D)^N : \mathbf{x}_i = \mathbf{x}_j \text{ für mindestens ein Paar } i \neq j\} \quad (3.5.2)$$

der Koinzidenzen beschreibt. Die Permutationsgruppe S_N wirkt in der offensichtlichen Weise auf den N -Tupeln von Vektoren im \mathbb{R}^D . Da diese Wirkung keine Fixpunkte besitzt (die Fixpunkte liegen gerade in Δ) ist \mathcal{M} eine (glatte) Mannigfaltigkeit. Sie beschreibt den klassischen Konfigurationsraum, auf dem nun die quantenmechanischen Wellenfunktionen definiert werden.

Wir betrachten eine quantenmechanische Wellenfunktion $\Psi(z)$, die eine stationäre Lösung der Schrödingergleichung zu vorgegebener Energie E beschreibt. Die quantenmechanische Wellenfunktion $\Psi(z)$ für $z \in \mathcal{M}$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit $|\Psi(z)|^2$ mit der die klassische Konfiguration z auftritt. Wie wir schon in der QMI gesehen haben, beschreibt daher die Wellenfunktion $\Psi(z)$ und $e^{i\alpha}\Psi(z)$, wobei $\alpha \in \mathbb{R}$ nicht von z abhängt, denselben physikalischen Zustand. Wenn wir die Phase von $\Psi(z)$ an einem Punkt $z_0 \in \mathcal{M}$ fest gewählt haben, legt die Bedingung, die zeit-unabhängige Schrödingergleichung zu vorgegebener Energie E zu lösen, die Phase von $\Psi(z)$ an jedem anderen Punkt $z' \in \mathcal{M}$ in einer kleinen (sternförmigen) Umgebung von $z \in \mathcal{M}$ eindeutig fest. Zum Beispiel legt im Fall, dass der Konfigurationsraum einfach $\mathcal{M} = \mathbb{R}^f$ ist, die Wahl der Phase von $\Psi(z_0)$ jene von $\Psi(z)$ für alle $z \in \mathbb{R}^f$ eindeutig fest.

Im allgemeinen Fall tritt jedoch eine Subtelitat auf, falls der Konfigurationsraum **nicht einfach zusammenhängend** ist. [Eine Mannigfaltigkeit \mathcal{M} heisst einfach zusammenhängend, falls jede geschlossene Kurve in \mathcal{M} sich in \mathcal{M} zu einem Punkt zusammenziehen lässt. Zum Beispiel ist der Raum \mathbb{R}^f einfach zusammenhängend.] Dann kann es nämlich passieren, dass die Phase von $\Psi(z_0)$ nicht eindeutig bestimmt werden kann: die Wahl von $\Psi(z_0)$ legt die Phasenwahl für $\Psi(z)$ in einer kleinen (sternförmigen) Umgebung um z_0 eindeutig fest. Sukzessive können wir daher die Phase von $\Psi(z)$ in eindeutiger

Weise für alle $z \in \mathcal{M}$ definieren, aber es ist nicht garantiert, dass wir nach Durchlaufen eines geschlossenen (nicht zusammenziehbaren) Weges wieder zu dem Ausgangswert $\Psi(z_0)$ zurückkommen.

Man kann das wie folgt formalisieren. Wir definieren die (erste) Homotopiegruppe von \mathcal{M} als die Menge der geschlossenen orientierten Kurven in \mathcal{M} , die bei z_0 beginnen und enden. Wir identifizieren zwei solche Kurven, wenn wir sie innerhalb von \mathcal{M} ineinander deformieren können (man sagt dazu, dass sie ‘homotop’ zu einander sind). Äquivalenzklassen von Kurven können kombiniert werden, und diese Operation definiert die Gruppenoperation. [Das Einselement ist die triviale Kurve; die inverse einer Kurve ist die Kurve mit der entgegengesetzten Orientierung.] Die resultierende Gruppe wird üblicherweise mit $\pi_1(\mathcal{M})$ bezeichnet.

Jedes (nicht-triviale) Element γ in $\pi_1(\mathcal{M})$ beschreibt also einen nicht-zusammenziehbaren Weg in \mathcal{M} . Entlang jedes solchen Weges können wir die Phase von $\Psi(z)$ eindeutig bestimmen; nach Durchlaufen von γ ist dann die Phase im allgemeinen

$$\Psi(z_0) \xrightarrow{\gamma} U(\gamma)\Psi(z_0) , \quad (3.5.3)$$

wobei $U(\gamma)$ eine Phase ist. Da homotope Wege notwendigerweise zu derselben Phase führen, definiert $U(\gamma)$ in der Tat eine Darstellung der Homotopiegruppe,

$$U : \pi_1(\mathcal{M}) \rightarrow U(1) . \quad (3.5.4)$$

Diese Darstellung charakterisiert die ‘Statistik’ der Wellenfunktion.

Mit diesen Vorbemerkungen sind wir nun in der Lage, die verschiedenen Möglichkeiten der ‘Statistik’ zu verstehen. In $D \geq 3$ ist die Homotopiegruppe des obigen Konfigurationsraums

$$\pi_1(\mathcal{M}_{D,N}) = S_N \quad (3.5.5)$$

gerade die Permutationsgruppe. Die Statistik des Vielteilchensystems wird also durch eine 1-dimensionale Darstellung der Permutationsgruppe S_N bestimmt. Wie wir schon oben erwähnt haben, gibt es genau zwei inäquivalente 1-dimensionale Darstellungen von S_N , nämlich die triviale und die anti-symmetrische Darstellung. Erstere tritt für Bosonen und letztere für Fermionen auf.

In $D = 2$ ist die Situation jedoch interessanter: dort findet man

$$\pi_1(\mathcal{M}_{D=2,N}) = B_N , \quad (3.5.6)$$

wobei B_N die **Zopfgruppe** ist. Das Auftreten der Zopfgruppe kann man sich leicht veranschaulichen, wenn man das Durchlaufen der Wege in der Zeit auf der z -Achse aufträgt. Algebraisch wird die Zopfgruppe B_N durch die Generatoren τ_i , $i = 1, \dots, N - 1$ erzeugt, wobei die Relationen durch

$$\tau_i \tau_{i+1} \tau_i = \tau_{i+1} \tau_i \tau_{i+1} , \quad i = 1, \dots, N - 2 \quad (3.5.7)$$

$$\tau_i \tau_j = \tau_j \tau_i , \quad |i - j| \geq 2 \quad (3.5.8)$$

gegeben sind. Diese Relationen stimmen genau mit jenen der Permutationsgruppe (3.1.5) und (3.1.6) überein, es fehlt jedoch das Analogon von (3.1.7). Diese Relation war verantwortlich dafür, dass die Permutationsgruppe nur zwei 1-dimensionale Darstellungen besitzt, die dadurch ausgezeichnet sind, dass

$$\sigma_i \mapsto \pm 1 . \quad (3.5.9)$$

Da diese Relation für die Zopfgruppe B_N nicht existiert, gibt es in der Tat allgemeinere 1-dimensionale Darstellungen: es ist offensichtlich, dass

$$\tau_i \mapsto e^{i\alpha} \quad (3.5.10)$$

für jedes α eine Darstellung der Zopfgruppe B_N definiert. In zwei Dimensionen gibt es also nicht nur Bosonen ($\alpha = 0$) und Fermionen ($\alpha = \pi$), sondern auch Teilchen mit ‘fraktioneller Statistik’, ($\alpha \in (0, \pi)$). Diese Teilchen werden ‘Anyonen’ genannt. Anyonen sind im fraktionellen Quanten-Halleffekt, in dem die relevante Physik in einer 2-dimensionalen Ebene stattfindet, tatsächlich beobachtet worden (Tsui, Störmer, Laughlin Nobelpreis 1998).

4 Zweite Quantisierung

In diesem Kapitel wollen wir einen Formalismus einführen, der es uns erlaubt die Vielteilchenzustände für Bosonen und Fermionen in einer rechnerisch bequemen Art darzustellen. Wir hatten bereits in Kapitel 2 die Zustände des Strahlungsfeldes als Viel-Photonenzustände in Form von Besetzungszuständen für die einzelnen Moden eingeführt. Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren erwiesen sich dabei als elegante Werkzeuge zur Manipulation dieser Zustände. Hier wollen wir diese Methode für andere Teilchen verallgemeinern. Man nennt diesen Formalismus etwas abwegig ‘Zweite Quantisierung’. Er hat jedoch nichts mit einer neuen Quantisierung zutun, sondern erlaubt lediglich eine bequeme Behandlung von Vielteilchensystemen, ohne die komplizierten und etwas unpraktischen Vielteilchen-Wellenfunktionen des vorhergehenden Kapitels verwenden zu müssen.

4.1 Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

Wir beginnen zunächst mit der Analyse für den Fall von Bosonen ohne Spin.

4.1.1 Bosonen ohne Spin

Wir betrachten ein Verteilchensystem nicht-wechselwirkender Bosonen, deren Einteilchenzustände durch $|\psi_\mu\rangle$ beschrieben werden, wobei die $|\psi_\mu\rangle$ eine vollständige orthonormierte Basis des Einteilchenraums bilden. Ein Zustand mit n_μ dieser Bosonen wird, wie im letzten Kapitel gezeigt, durch eine symmetrische Produktwellenfunktion (Produktzustand) beschrieben, den wir mit $|n_\mu\rangle$ bezeichnen. Wir definieren nun die Operatoren a_μ und a_μ^\dagger mit den Eigenschaften:

$$\begin{aligned} \text{Vernichtungsoperator:} \quad a_\mu |n_\mu\rangle &= \sqrt{n_\mu} |n_\mu - 1\rangle, \\ \text{Erzeugungsoperator:} \quad a_\mu^\dagger |n_\mu\rangle &= \sqrt{n_\mu + 1} |n_\mu + 1\rangle. \end{aligned} \quad (4.1.1)$$

Die adjungierten Operatoren erfüllen dann

$$\langle n_\mu | a_\mu^\dagger = \sqrt{n_\mu} \langle n_\mu - 1 | \quad \text{und} \quad \langle n_\mu | a_\mu = \sqrt{n_\mu + 1} \langle n_\mu + 1 |. \quad (4.1.2)$$

Mit diesen Operatoren ändern wir die Zahl der Bosonen in einem Zustand. Wir führen nun das ‘Vakuum’ $|0\rangle$ als den Zustand ohne Teilchen ein; dieser Zustand ist dadurch ausgezeichnet, dass

$$a_\mu |0\rangle = 0 \quad \text{bzw.} \quad \langle 0 | a_\mu^\dagger = 0. \quad (4.1.3)$$

Man zeigt leicht, dass diese Operatoren die Vertauschungsregeln

$$[a_\mu, a_\mu] = [a_\mu^\dagger, a_\mu^\dagger] = 0, \quad [a_\mu, a_\mu^\dagger] = 1 \quad (4.1.4)$$

erfüllen. Die ersten beiden Gleichungen sind offensichtlich; die dritte Gleichung folgt direkt aus

$$\begin{aligned} [a_\mu, a_\mu^\dagger] |n_\mu\rangle &= a_\mu a_\mu^\dagger |n_\mu\rangle - a_\mu^\dagger a_\mu |n_\mu\rangle \\ &= \sqrt{n_\mu + 1} a_\mu |n_\mu + 1\rangle - \sqrt{n_\mu} a_\mu^\dagger |n_\mu - 1\rangle = [(n + 1) - n] |n_\mu\rangle = |n_\mu\rangle. \end{aligned} \quad (4.1.5)$$

Der Zustand $|n_\mu\rangle$ lässt sich dann auch als

$$|n_\mu\rangle = \frac{(a_\mu^\dagger)^{n_\mu}}{\sqrt{n_\mu!}}|0\rangle \quad (4.1.6)$$

schreiben. Schliesslich definieren wir den Teilchenzahloperator durch

$$\hat{n}_\mu = a_\mu^\dagger a_\mu \quad \text{mit} \quad \hat{n}_\mu |n_\mu\rangle = n_\mu |n_\mu\rangle . \quad (4.1.7)$$

Wie im Fall des harmonischen Oszillators rechnet man leicht nach, dass

$$[\hat{n}_\mu, a_\mu] = -a_\mu , \quad [\hat{n}_\mu, a_\mu^\dagger] = a_\mu^\dagger . \quad (4.1.8)$$

Die Operatoren a_μ und a_μ^\dagger erniedrigen und erhöhen daher den Eigenwert des Teilchenzahloperators um eins.

Es ist relativ offensichtlich, wie dieser Formalismus auf Zustände mit anderen Anregungen erweitert werden kann: wir charakterisieren den Zustand einfach durch seine Besetzungszahlen. Der allgemeine Zustand ist von der Form $|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$; er beschreibt den total symmetrischen Produktzustand in dem n_1 der Bosonen im Zustand $|\psi_1\rangle$ sind, n_2 im Zustand $|\psi_1\rangle$, usw. Zum Beispiel entspricht dem Zustand $|n_1, n_2\rangle$ die Produktwellenfunktion

$$\sum_{P \in \mathcal{S}_{n_1+n_2}} \psi_1(\mathbf{r}_{P(1)}) \cdots \psi_1(\mathbf{r}_{P(n_1)}) \psi_2(\mathbf{r}_{P(n_1+1)}) \cdots \psi_2(\mathbf{r}_{P(n_1+n_2)}) . \quad (4.1.9)$$

Die allgemeine Formulierung ist folglich

$$\begin{aligned} a_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle &= \sqrt{n_i} |n_1, \dots, n_i - 1, \dots\rangle \\ a_i^\dagger |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle &= \sqrt{n_i + 1} |n_1, \dots, n_i + 1, \dots\rangle \\ \langle n_1, \dots, n_i, \dots | a_i^\dagger &= \sqrt{n_i} \langle n_1, \dots, n_i - 1, \dots | \\ \langle n_1, \dots, n_i, \dots | a_i &= \sqrt{n_i + 1} \langle n_1, \dots, n_i + 1, \dots | \end{aligned} \quad (4.1.10)$$

mit den Vertauschungsregeln

$$[a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij} , \quad [a_i, a_j] = [a_i^\dagger, a_j^\dagger] = 0 . \quad (4.1.11)$$

Die Zustände können aus dem Vakuum erzeugt werden gemäss

$$|n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = \left[\cdots \frac{(a_i^\dagger)^{n_i}}{\sqrt{n_i!}} \cdots \frac{(a_1^\dagger)^{n_1}}{\sqrt{n_1!}} \right] |0\rangle , \quad (4.1.12)$$

wobei das Vakuum $|0\rangle$ der Zustand ist, in dem alle Besetzungszahlen verschwinden. Der so erzeugte Zustandsraum wird **Fockraum** genannt. Auf diesem Raum gibt es den allgemeinen Teilchenzahl-Operator

$$\hat{N} = \sum_i \hat{n}_i = \sum_i a_i^\dagger a_i \quad \text{mit} \quad \hat{N} |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = \left(\sum_i n_i \right) |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle . \quad (4.1.13)$$

Seine Eigenwerte bestimmen die Gesamtzahl der vorhandenen Teilchen.

4.1.2 Fermionen mit Spin 1/2

Im fermionischen Fall kann wegen des Pauli-Prinzips jeder Zustand (inklusive Spin-Quantenzahl) nur durch ein Fermion besetzt werden. Die Besetzungszahlen n_μ , die die Besetzung des Einteilchenzustands $|\mu\rangle$ beschreiben, können daher nur die Werte $n_\mu = 0, 1$ annehmen. Der Zustand, in dem kein Teilchen vorhanden ist, ist der Vakuumzustand; er wird wiederum durch $|0\rangle = |0, 0, \dots\rangle$ bezeichnet.

Wie im bosonischen Fall ist es nützlich Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren zu definieren, die die entsprechende Teilchenzahl um eins erhöhen bzw. erniedrigen. Wie zuvor werden diese Operatoren mit a_μ^\dagger und a_μ bezeichnet. Im fermionischen Fall sind sie durch die Relationen

$$a_\mu|1\rangle = |0\rangle, \quad a_\mu|0\rangle = 0, \quad a_\mu^\dagger|1\rangle = 0, \quad a_\mu^\dagger|0\rangle = |1\rangle \quad (4.1.14)$$

charakterisiert. Man rechnet leicht nach, dass diese Operatoren die folgenden **Antikommutationsrelationen** erfüllen

$$\{a_\mu, a_\mu\} = \{a_\mu^\dagger, a_\mu^\dagger\} = 0, \quad \text{und} \quad \{a_\mu, a_\mu^\dagger\} = 1. \quad (4.1.15)$$

Hierbei ist

$$\{A, B\} = AB + BA \quad (4.1.16)$$

der Antikommutator. Die ersten beiden Relationen in (4.1.15) bedeuten lediglich, dass

$$a_\mu a_\mu = a_\mu^\dagger a_\mu^\dagger = 0, \quad (4.1.17)$$

was natürlich direkt aus (4.1.14) (bzw. dem Pauli-Prinzip) folgt. Die letzte Identität von (4.1.15) folgt aus

$$\begin{aligned} \{a_\mu, a_\mu^\dagger\}|0\rangle &= a_\mu a_\mu^\dagger|0\rangle = |0\rangle \\ \{a_\mu, a_\mu^\dagger\}|1\rangle &= a_\mu^\dagger a_\mu|1\rangle = |1\rangle. \end{aligned} \quad (4.1.18)$$

Der Teilchenzahloperator ist wiederum durch

$$\hat{n}_\mu = a_\mu^\dagger a_\mu \quad (4.1.19)$$

definiert.

Das Problem wird jedoch ein wenig subtiler, wenn wir mehr als einen Einteilchenzustand betrachten. Zur Illustration analysieren wir zunächst den Fall zweier fermionischer Zustände 1 und 2. Dann gilt

$$\begin{aligned} a_2^\dagger|0, 0\rangle &= |0, 1\rangle & a_2^\dagger|1, 0\rangle &= |1, 1\rangle & a_2^\dagger|0, 1\rangle &= 0 & a_2^\dagger|1, 1\rangle &= 0 \\ a_2|0, 0\rangle &= 0 & a_2|1, 0\rangle &= 0 & a_2|0, 1\rangle &= |0, 0\rangle & a_2|1, 1\rangle &= |1, 0\rangle \\ a_1^\dagger|0, 0\rangle &= |1, 0\rangle & a_1^\dagger|1, 0\rangle &= 0 & a_1^\dagger|0, 1\rangle &= -|1, 1\rangle & a_1^\dagger|1, 1\rangle &= 0 \\ a_1|0, 0\rangle &= 0 & a_1|1, 0\rangle &= |0, 0\rangle & a_1|0, 1\rangle &= 0 & a_1|1, 1\rangle &= -|0, 1\rangle. \end{aligned} \quad (4.1.20)$$

Die dabei auftretenden Vorzeichen sind eine Folge der Antisymmetrie der fermionischen Wellenfunktionen. Wir definieren

$$|n_1, n_2\rangle = (a_2^\dagger)^{n_2} (a_1^\dagger)^{n_1} |0\rangle, \quad (4.1.21)$$

wobei $n_1, n_2 \in \{0, 1\}$. Die Reihenfolge der Operatoren ist in dieser Gleichung wichtig, denn die Operatoren erfüllen die folgenden Antikommutationsrelationen

$$\{a_i, a_j\} = \{a_i^\dagger, a_j^\dagger\} = 0 \quad \text{und} \quad \{a_i, a_j^\dagger\} = \delta_{ij}. \quad (4.1.22)$$

Man rechnet leicht nach, dass damit die Relationen (4.1.20) richtig reproduziert werden. Insbesondere gilt zum Beispiel $a_1^\dagger a_2^\dagger = -a_2^\dagger a_1^\dagger$, was für das Vorzeichen in der dritten Zeile von (4.1.20) verantwortlich ist. (Dieses Vorzeichen ist natürlich gerade eine Folge davon, dass die fermionischen Wellenfunktion Ψ_F total antisymmetrisch in den Variablen $1, \dots, N$ ist — siehe (3.3.7).)

Es ist nun relativ offensichtlich, wie dieser Formalismus auf beliebig viele Zustände erweitert werden kann. Dazu definieren wir

$$|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \dots (a_i^\dagger)^{n_i} \dots (a_2^\dagger)^{n_2} (a_1^\dagger)^{n_1} |0\rangle \quad \text{mit} \quad a_i |0\rangle = 0, \quad (4.1.23)$$

wobei die Operatoren die obigen Antivertauschungsregeln (4.1.22) erfüllen. Der gesamte Teilchenzahloperator ist nun gegeben durch $N = \sum_j \hat{n}_j = \sum_j a_j^\dagger a_j$.

Im folgenden benützen wir die Konvention, dass der Spinindex explizit aufgeführt wird (und nicht in dem Zustandsindex μ implizit enthalten ist, der lediglich den räumlichen Anteil des Zustandes charakterisiert). Wir definieren also die Operatoren a_{is}^\dagger bzw. a_{is} die ein Boson oder Fermion mit Spin s im räumlichen Einteilchenzustand $|\psi_i\rangle$ erzeugen bzw. vernichten. Die relevanten Vertauschungsregeln sind dann einfach

$$[a_{is_1}, a_{js_2}]_\pm = [a_{is_1}^\dagger, a_{js_2}^\dagger]_\pm = 0, \quad \text{und} \quad [a_{is_1}, a_{js_2}^\dagger]_\pm = \delta_{ij} \delta_{s_1 s_2}. \quad (4.1.24)$$

Hierbei definiert

$$[A, B]_\pm = AB \pm BA \quad (4.1.25)$$

in uniformer Weise Kommutatoren ($-$) und Antikommutatoren ($+$). In (4.1.24) gilt der ‘+’ Index für Fermionen, und der ‘-’ Index für Bosonen.

4.2 Feldoperatoren

Wir bezeichnen die Wellenfunktion, die zu dem Einteilchenzustand ψ_i gehört durch $\psi_i(\mathbf{x})$. Nach Annahme definieren die Wellenfunktionen $\psi_i(\mathbf{x})$ eine vollständige Orthonormalbasis des entsprechenden L^2 -Raumes. Daher gilt insbesondere, dass

$$\int d^3\mathbf{x} \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}) = \delta_{ij}. \quad (4.2.1)$$

Sein nun $f(\mathbf{x})$ ein beliebiges Element des relevanten L^2 -Raumes. Wegen der Vollständigkeit der $\psi_i(\mathbf{x})$ können wir $f(\mathbf{x})$ nach den $\psi_i(\mathbf{x})$ entwickeln, d.h. es gilt

$$f(\mathbf{x}) = \sum_i c_i \psi_i(\mathbf{x}) , \quad (4.2.2)$$

wobei, wegen der Orthonormalität (4.2.1), c_i durch

$$c_i = \int d^3\mathbf{y} \psi_i^*(\mathbf{y}) f(\mathbf{y}) \quad (4.2.3)$$

gegeben ist. Es gilt daher

$$f(\mathbf{x}) = \int d^3\mathbf{y} f(\mathbf{y}) \sum_i \psi_i^*(\mathbf{y}) \psi_i(\mathbf{x}) . \quad (4.2.4)$$

Da diese Relation für beliebiges $f(\mathbf{x})$ gilt, folgt daraus, dass

$$\sum_i \psi_i^*(\mathbf{y}) \psi_i(\mathbf{x}) = \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) . \quad (4.2.5)$$

Nach diesen Vorbemerkungen können wir nun die Feldoperatoren definieren. Unter den Feldoperatoren versteht man die *operatorwertigen Funktionen*, die durch

$$\Psi_s(\mathbf{x}) = \sum_i \psi_i(\mathbf{x}) a_{is} , \quad \Psi_s^\dagger(\mathbf{x}) = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{x}) a_{is}^\dagger \quad (4.2.6)$$

definiert sind. Die physikalische Interpretation von $\Psi_s^\dagger(\mathbf{x})$ ist, dass es das Teilchen im Spinzustand s (dessen Einteilchenzustände durch ψ_i beschrieben werden) am Ort \mathbf{x} erzeugt. Entsprechend vernichtet $\Psi_s(\mathbf{x})$ ein Teilchen im Spinzustand s am Ort \mathbf{x} . Die Feldoperatoren erfüllen die Vertauschungsregeln

$$[\Psi_{s_1}(\mathbf{x}), \Psi_{s_2}(\mathbf{y})]_\pm = [\Psi_{s_1}^\dagger(\mathbf{x}), \Psi_{s_2}^\dagger(\mathbf{y})]_\pm = 0 . \quad (4.2.7)$$

Diese Vertauschungsregeln folgen direkt aus jenen der zugehörigen a_μ und a_μ^\dagger Operatoren; die $\psi_\mu(\mathbf{x})$ sind ja Funktionen und vertauschen untereinander.

Die einzige interessante Vertauschungsregel betrifft daher jene von $\Psi_{s_1}(\mathbf{x})$ mit $\Psi_{s_2}^\dagger(\mathbf{y})$, für die wir berechnen

$$\begin{aligned} [\Psi_{s_1}(\mathbf{x}), \Psi_{s_2}^\dagger(\mathbf{y})]_\pm &= \sum_{ij} \psi_i(\mathbf{x}) \psi_j^*(\mathbf{y}) [a_{is_1}, a_{js_2}^\dagger]_\pm \\ &= \delta_{s_1 s_2} \sum_{ij} \psi_i(\mathbf{x}) \psi_j^*(\mathbf{y}) \delta_{ij} \\ &= \delta_{s_1 s_2} \sum_i \psi_i(\mathbf{x}) \psi_i^*(\mathbf{y}) = \delta_{s_1 s_2} \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) , \end{aligned} \quad (4.2.8)$$

wobei wir in der letzten Zeile (4.2.5) angewendet haben.

In dieser Sprache ist es nun einfach, Vielteilchenzustände zu behandeln. In der Ortsraumbasis werden diese durch sukzessive Wirkung der Feldoperatoren erzeugt. Zum Beispiel beschreibt

$$|\mathbf{x}_1, s_1; \dots; \mathbf{x}_n, s_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \Psi_{s_n}^\dagger(\mathbf{x}_n) \cdots \Psi_{s_1}^\dagger(\mathbf{x}_1)|0\rangle \quad (4.2.9)$$

den n -Teilchenzustand, wo die n Teilchen durch (\mathbf{x}_i, s_i) parametrisiert sind. Wegen der Vertauschungsrelationen der Feldoperatoren gilt sofort, dass

$$|\mathbf{x}_1, s_1; \mathbf{x}_2, s_2; \dots; \mathbf{x}_n, s_n\rangle = \pm |\mathbf{x}_2, s_2; \mathbf{x}_1, s_1; \dots; \mathbf{x}_n, s_n\rangle . \quad (4.2.10)$$

Auf einen n -Teilchenzustand angewendet erzeugt der Feldoperator Ψ_s^\dagger einen $(n+1)$ -Teilchenzustand

$$\Psi_s^\dagger(\mathbf{x})|\mathbf{x}_1, s_1; \dots; \mathbf{x}_n, s_n\rangle = \sqrt{n+1} |\mathbf{x}_1, s_1; \dots; \mathbf{x}_n, s_n; \mathbf{x}, s\rangle . \quad (4.2.11)$$

Entsprechend ist die Wirkung eines Vernichtungsoperators gemäss der obigen Vertauschungsregeln

$$\begin{aligned} \Psi_s(\mathbf{x}) |\mathbf{x}_1, s_1; \dots; \mathbf{x}_n, s_n\rangle &= \Psi_s(\mathbf{x}) \frac{1}{\sqrt{n!}} \Psi_{s_n}^\dagger(\mathbf{x}_n) \cdots \Psi_{s_1}^\dagger(\mathbf{x}_1)|0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left[\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) \delta_{ss_n} \pm \Psi_{s_n}^\dagger(\mathbf{x}_n) \Psi_s(\mathbf{x}) \right] \Psi_{s_{n-1}}^\dagger(\mathbf{x}_{n-1}) \cdots \Psi_{s_1}^\dagger(\mathbf{x}_1)|0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}} \left[\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) \delta_{ss_n} |\mathbf{x}_1, s_1; \dots; \mathbf{x}_{n-1}, s_{n-1}\rangle \right. \\ &\quad \left. \pm \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{n-1}) \delta_{ss_{n-1}} |\mathbf{x}_1, s_1; \dots; \mathbf{x}_{n-2}, s_{n-2}; \mathbf{x}_n, s_n\rangle + \dots \right. \\ &\quad \left. \dots + (\pm 1)^{n-1} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_1) \delta_{ss_1} |\mathbf{x}_2, s_2; \dots; \mathbf{x}_n, s_n\rangle \right] , \end{aligned} \quad (4.2.12)$$

wobei für Bosonen ‘+’ und für Fermionen ‘-’ auftritt.

Das Skalarprodukt zweier Vielteilchenzuständen (wir lassen im folgenden die Spinindizes weg) berechnet sich zu

$$\langle \mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_m | \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n \rangle = \frac{\delta_{nm}}{n!} \sum_{P \in S_n} (\pm)^{|P|} \delta(\mathbf{x}_{P(1)} - \mathbf{y}_1) \cdots \delta(\mathbf{x}_{P(n)} - \mathbf{y}_m) . \quad (4.2.13)$$

Falls ϕ eine Wellenfunktion im n -Teilchenraum beschreibt, dann ist der zugehörige Zustand

$$\begin{aligned} |\phi\rangle &= \int d^3\mathbf{x}_1 \cdots d^3\mathbf{x}_n \phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) |\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n\rangle \\ &= \frac{1}{n!} \sum_{P \in S_n} (\pm)^{|P|} \int d^3\mathbf{x}_1 \cdots d^3\mathbf{x}_n \phi(\mathbf{x}_{P(1)}, \dots, \mathbf{x}_{P(n)}) |\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n\rangle , \end{aligned} \quad (4.2.14)$$

wobei für Bosonen ‘+’, und für Fermionen ‘-’ gilt. Hier haben wir die Symmetrie der Mehrteilchenzustände (4.2.10) benützt; zu dem resultierenden Zustand trägt also automatisch nur der richtig symmetrisierte Teil der Wellenfunktion ϕ bei. Formal können wir diesen symmetrisierten Anteil daher als

$$\langle \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n | \phi \rangle = \frac{1}{n!} \sum_{P \in S_n} (\pm)^{|P|} \phi(\mathbf{x}_{P(1)}, \dots, \mathbf{x}_{P(n)}) \quad (4.2.15)$$

schreiben.

4.2.1 Fockraum

Für jedes quantenmechanische System mit fixierter Teilchenzahl definieren wir den Hilbertraum \mathcal{H}_n , der einen vollständigen Vektorraum aller Zustände mit n -Bosonen oder n -Fermionen darstellt. Die Feldoperatoren verbinden Hilberträume mit verschiedener Teilchenzahlen.

$$\Psi_s^\dagger(\mathbf{x}) : \mathcal{H}_n \rightarrow \mathcal{H}_{n+1} \quad \text{und} \quad \Psi_s(\mathbf{x}) : \mathcal{H}_n \rightarrow \mathcal{H}_{n-1} . \quad (4.2.16)$$

Entsprechend benötigen wir einen erweiterten Raum, den man *Fockraum* nennt:

$$\mathcal{F} = \bigoplus_{n=0}^{\infty} \mathcal{H}_n . \quad (4.2.17)$$

Der Raum \mathcal{H}_0 besteht nur aus dem Vakuum, $|0\rangle$ mit $\langle 0|0\rangle = 1$. Ein beliebiger Vektor der Fockraums kann Komponenten in verschiedenen \mathcal{H}_n besitzen; üblicherweise nimmt man jedoch an, dass nur endlich viele Vektoren $\psi_n \in \mathcal{H}_n$ nicht-trivial sind. Ein typischer Vektor ist also von der Form

$$|\Psi\rangle = \{|\psi_0\rangle_0, |\psi_1\rangle_1, |\psi_2\rangle_2, |\psi_3\rangle_3, \dots, |\psi_n\rangle_n, 0, \dots\} \quad (4.2.18)$$

wobei $|\psi_j\rangle_j \in \mathcal{H}_j$. Die Norm solcher Vektoren ist

$$\langle \Psi' | \Psi \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \langle \psi'_n | \psi_n \rangle_n \quad (4.2.19)$$

mit dem jeweiligen Skalarprodukt für jeden Hilbertraum \mathcal{H}_n . Wegen der obigen Annahme ist diese Summe immer endlich und konvergiert daher.

4.3 Observablen in der 2. Quantisierung

Wir können auch Observable, die durch selbst-adjungierte Operatoren beschrieben werden, durch die Feldoperatoren ausdrücken. Als erstes Beispiel betrachten wir den Teilchenzahldichteoperator.

4.3.1 Teilchenzahldichte

Der Teilchendichteoperator im n -Teilchenraum des Fockraums ist definiert durch

$$\hat{\rho}(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}}_i) . \quad (4.3.1)$$

Um zu verstehen, wie dieser Operator wirkt, betrachten wir zwei Zustände $|\phi\rangle$ und $|\chi\rangle$ im n -Teilchenraum von der Form (4.2.14). Der Erwartungswert des Teilchendichteoperator $\hat{\rho}(\mathbf{x})$ ist dann

$$\begin{aligned} \langle \chi | \hat{\rho}(\mathbf{x}) | \phi \rangle &= \int d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_n \langle \chi | \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n \rangle \langle \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n | \sum_{i=1}^n \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}}_i) | \phi \rangle \\ &= \int d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_n \sum_{i=1}^n \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \langle \chi | \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n \rangle \langle \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n | \phi \rangle \\ &= n \int d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_{n-1} \langle \chi | \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{n-1}, \mathbf{x} \rangle \langle \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{n-1}, \mathbf{x} | \phi \rangle , \end{aligned} \quad (4.3.2)$$

wobei wir in der ersten Zeile eine Partition der Identität eingesetzt haben. In der letzte Zeile haben wir benützt, dass wir die Teilchen-Koordinaten für jeden Summanden so umbenennen können, dass die Variable \mathbf{x}_i in der δ -Funktion gerade \mathbf{x}_n ist. Das gibt daher n identische Terme, da sich die allfälligen fermionischen Vorzeichen gerade wegheben.

Wir behaupten nun, dass in der Sprache der Feldoperatoren der Operator $\hat{\rho}(\mathbf{x})$ gerade durch

$$\hat{\rho}(\mathbf{x}) = \Psi^\dagger(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) \quad (4.3.3)$$

gegeben ist. [Wir unterdrücken hier die Spinindizes.] Um dies zu beweisen, berechnen wir einfach wiederum nach Einsetzen einer Partition der Identität (beachte, dass der Zustand $\Psi(\mathbf{x})| \phi \in \mathcal{H}_{n-1}$)

$$\begin{aligned} \langle \chi | \Psi^\dagger(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) | \phi \rangle &= \int d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_{n-1} \langle \chi | \Psi^\dagger(\mathbf{x}) | \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{n-1} \rangle \langle \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{n-1} | \Psi(\mathbf{x}) | \phi \rangle \\ &= n \int d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_{n-1} \langle \chi | \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{n-1}, \mathbf{x} \rangle \langle \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{n-1}, \mathbf{x} | \phi \rangle , \end{aligned}$$

wobei wir (4.2.11) benützt haben (sowie die entsprechende adjungierte Relation).

Der *Gesamtzahl-Operator* ist dann

$$\hat{N} = \int d^3\mathbf{x} \hat{\rho}(\mathbf{x}) = \int d^3\mathbf{x} \Psi^\dagger(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) . \quad (4.3.4)$$

Wenn wir die Definition der Feldoperatoren einsetzen wird das

$$\begin{aligned} \hat{N} &= \sum_{ij} \int d^3\mathbf{x} \psi_i^*(\mathbf{x}) a_i^\dagger \psi_j(\mathbf{x}) a_j \\ &= \sum_{ij} a_i^\dagger a_j \underbrace{\int d^3\mathbf{x} \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x})}_{\delta_{ij}} = \sum_i a_i^\dagger a_i , \end{aligned} \quad (4.3.5)$$

was mit der früheren Definition (siehe den Paragraph nach (4.1.23)) übereinstimmt.

4.3.2 Weitere Operatoren

Ein weiterer wichtiger Operator ist der Operator der **kinetischen Energie**, der in Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren die natürliche Form

$$\hat{T} = \sum_{ij} \int d^3\mathbf{x} a_i^\dagger \psi_i^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_j(\mathbf{x}) a_j \quad (4.3.6)$$

hat. Nach partieller Integration (wir nehmen an, dass die Randterme im Unendlichen nicht beitragen) lässt sich das als

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{ij} \int d^3\mathbf{x} a_i^\dagger \nabla \psi_i^*(\mathbf{x}) \nabla \psi_j(\mathbf{x}) a_j \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \int d^3\mathbf{x} \nabla \Psi^\dagger(\mathbf{x}) \nabla \Psi(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (4.3.7)$$

schreiben. Formal sieht dieser Ausdruck aus wie der Erwartungswert der kinetischen Energie einer Einteilchenwellenfunktion $\Psi \mapsto \psi_i$. Diese Analogie ist aber nur formaler Natur, da ψ_i eine komplexwertige Funktion ist, Ψ hingegen aber eine operatorwertige Funktion definiert. Die formale Korrespondenz ist jedoch der Grund dafür, warum man diese Beschreibung ‘2. Quantisierung’ nennt: man kann formal die richtige Beschreibung der Observablen erhalten, indem man die Einteilchenwellenfunktionen durch Feldoperatoren ersetzt!

Die potentielle Energie \hat{H}_{pot} ist in gleicher Weise

$$\hat{H}_{\text{pot}} = \int d^3\mathbf{x} U(\mathbf{x}) \Psi^\dagger(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) = \int d^3\mathbf{x} U(\mathbf{x}) \hat{\rho}(\mathbf{x}) . \quad (4.3.8)$$

Entsprechend können auch die anderen Einteilchen-Operatoren in zweiter Quantisierung dargestellt werden. Zum Beispiel ist die Teilchenstromdichte

$$\hat{\mathbf{J}}(\mathbf{x}) = \frac{\hbar}{2mi} \left(\Psi^\dagger(\mathbf{x}) \nabla \Psi(\mathbf{x}) - \nabla \Psi^\dagger(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) \right) \quad (4.3.9)$$

oder die Spindichte, z.B. für Spin 1/2 Fermionen

$$\hat{\mathbf{S}}(\mathbf{x}) = \frac{\hbar}{2} \sum_{ss'} \Psi_s^\dagger(\mathbf{x}) \vec{\sigma}_{ss'} \Psi_{s'}(\mathbf{x}), \quad (4.3.10)$$

wobei $\vec{\sigma}_{ss'}$ die Pauli-Matrizen sind.

Für das folgende ist es auch wichtig, Mehrteilchen-Operatoren zu definieren, zum Beispiel den Operator, der die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen beschreibt. Falls diese Wechselwirkung durch ein Potential beschrieben ist, gilt

$$\hat{H}_{\text{ww}} = \frac{1}{2} \sum_{s_1, s_2} \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{y} \Psi_{s_1}^\dagger(\mathbf{x}) \Psi_{s_2}^\dagger(\mathbf{y}) V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \Psi_{s_2}(\mathbf{y}) \Psi_{s_1}(\mathbf{x}), \quad (4.3.11)$$

wobei der Faktor $1/2$ das Problem der Doppelzählung korrigiert. Dieser Operator vernichtet zuerst und erzeugt dann wieder zwei Teilchen an den Stellen \mathbf{x} und \mathbf{y} ; der Wechselwirkungsterm $V(\mathbf{x} - \mathbf{y})$ trägt dann nur bei, falls bei \mathbf{x} und \mathbf{y} tatsächlich Teilchen sitzen.

4.3.3 Feldgleichungen

Die Feldoperatoren können natürlich auch in der Heisenberg-Darstellung diskutiert werden. Dann haben sie eine explizite Zeitabhängigkeit vermöge der Transformationsgleichung

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = e^{i\hat{H}t/\hbar} \Psi(\mathbf{x}) e^{-i\hat{H}t/\hbar}, \quad (4.3.12)$$

wobei $\Psi(\mathbf{x})$ der (bis anhin betrachtete) Feldoperator in Schrödingerbild ist. Die Zeitentwicklung wird dann durch die für das Heisenberg-Bild übliche Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{x}, t) = -[\hat{H}, \Psi(\mathbf{x}, t)] = -e^{i\hat{H}t/\hbar} [\hat{H}, \Psi(\mathbf{x})] e^{-i\hat{H}t/\hbar} \quad (4.3.13)$$

beschrieben.

Wir berechnen zunächst den Kommutator mit dem kinetischen Energieoperator \hat{T} (im folgenden unterdrücken wir die Spinindizes, auf die der Hamiltonoperator nach Annahme nicht wirkt)

$$\begin{aligned} [\hat{T}, \Psi(\mathbf{x})] &= \int d^3\mathbf{y} \frac{\hbar^2}{2m} [\nabla\Psi^\dagger(\mathbf{y})\nabla\Psi(\mathbf{y}), \Psi(\mathbf{x})] \\ &= \int d^3\mathbf{y} \frac{\hbar^2}{2m} \left(-(\nabla_{\mathbf{y}}\delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{y})) \cdot (\nabla\Psi(\mathbf{y})) \right) = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\Psi(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (4.3.14)$$

Der Kommutator mit dem Zweiteilchen-Wechselwirkungsterm ist andererseits

$$\begin{aligned} [\hat{H}_{\text{ww}}, \Psi(\mathbf{x})] &= \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{y}_1 \int d^3\mathbf{y}_2 [\Psi^\dagger(\mathbf{y}_1) \Psi^\dagger(\mathbf{y}_2) V(\mathbf{y}_1 - \mathbf{y}_2) \Psi(\mathbf{y}_2) \Psi(\mathbf{y}_1), \Psi(\mathbf{x})] \\ &= \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{y}_1 \int d^3\mathbf{y}_2 [\Psi^\dagger(\mathbf{y}_1) \Psi^\dagger(\mathbf{y}_2), \Psi(\mathbf{x})] V(\mathbf{y}_1 - \mathbf{y}_2) \Psi(\mathbf{y}_2) \Psi(\mathbf{y}_1) \\ &= \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{y}_1 \int d^3\mathbf{y}_2 [\pm\delta^{(3)}(\mathbf{y}_2 - \mathbf{x}) \Psi^\dagger(\mathbf{y}_1) - \delta^{(3)}(\mathbf{y}_1 - \mathbf{x}) \Psi^\dagger(\mathbf{y}_2)] \\ &\quad \times V(\mathbf{y}_1 - \mathbf{y}_2) \Psi(\mathbf{y}_2) \Psi(\mathbf{y}_1) \\ &= - \int d^3\mathbf{y} \Psi^\dagger(\mathbf{y}) V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \Psi(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{x}), \end{aligned} \quad (4.3.15)$$

wobei wir benutzt haben, dass $V(\mathbf{x}) = V(-\mathbf{x})$, was insbesondere aus der Rotationssymmetrie des Potentials folgt. Formal kann man das dann als Bewegungsgleichung schreiben

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\Psi(\mathbf{x}, t) + \int d^3\mathbf{y} \Psi^\dagger(\mathbf{y}, t) V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \Psi(\mathbf{y}, t) \Psi(\mathbf{x}, t). \quad (4.3.16)$$

Es ist im allgemeinen nicht einfach, diese Gleichung zu lösen. Es gibt jedoch einige Näherungsmethoden, die wir zum Teil im nächsten Kapitel betrachten werden, oder die zum Repertoire der Quantenfeldtheorie gehören und über diese Vorlesung hinausgehen.

4.3.4 Freie Felder

Im folgenden werden wir uns hauptsächlich mit dem Fall beschäftigen, bei dem die Wellenfunktionen $\psi_i(\mathbf{x})$ ebene Wellen sind, die durch $\mathbf{k} \leftrightarrow i$ parametrisiert werden

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} . \quad (4.3.17)$$

Wir haben hierbei angenommen, dass das System in einen Kasten mit Kantenlänge L eingeschlossen ist, so dass das Volumen V gerade $V = L^3$ ist. Weiterhin verlangen wir periodische Randbedingungen, was dazu führt, dass die erlaubten Wellenzahlvektoren zu

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) \quad n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z} \quad (4.3.18)$$

eingeschränkt sind. In diesem Fall sind die Feldoperatoren explizit durch

$$\Psi_s(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} a_{\mathbf{k}s} \quad \Psi_s^\dagger(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} a_{\mathbf{k}s}^\dagger \quad (4.3.19)$$

gegeben, wobei $a_{\mathbf{k}s}^\dagger$ und $a_{\mathbf{k}s}$ der Erzeugungs- beziehungsweise Vernichtungsoperator für ein Teilchen im Zustand mit Wellenvektor \mathbf{k} und Spinindex s ist.

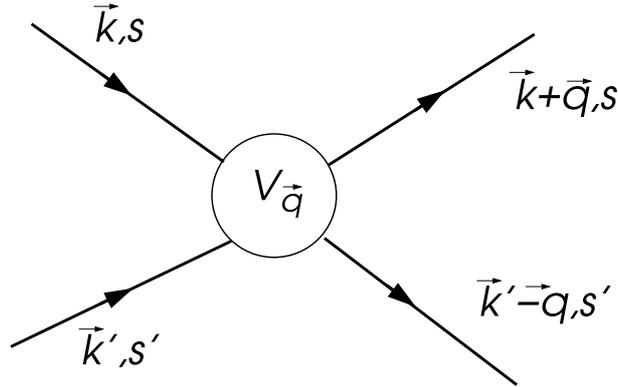


Abbildung 8: Graphische Darstellung der Zwei-Teilchen Wechselwirkung.

In diesem Fall vereinfachen sich manche der obigen Formeln. Zum Beispiel ist der Operator der kinetischen Energie nun einfach

$$\hat{T} = \sum_{\mathbf{k}s} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s} . \quad (4.3.20)$$

Die obigen Zweiteilchenwechselwirkung wird

$$\hat{H}_{\text{ww}} = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{q}} \sum_{s_1 s_2} a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q} s_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q} s_2}^\dagger V_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}_2 s_2} a_{\mathbf{k}_1 s_1} , \quad (4.3.21)$$

wobei

$$V(\mathbf{x}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} . \quad (4.3.22)$$

Hierbei haben wir benützt, dass

$$\int_V d^3\mathbf{x} e^{i\mathbf{x}(\mathbf{k}_1+\mathbf{q}-\mathbf{k}'_1)} = \frac{1}{V} \delta_{\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}_1+\mathbf{q}} \quad (4.3.23)$$

ist und entsprechend für das \mathbf{y} -Integral.

Die Formulierung mit Hilfe der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren kann auch bildlich verstanden werden, nämlich als die Vernichtung zweier Teilchen mit Wellenvektoren \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 und die Erzeugung neuer Teilchen $\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}$ und $\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}$, wobei ein Impulsübertrag von \mathbf{q} stattgefunden hat.

5 Korrelationsfunktionen und Anwendungen

In diesem Kapitel wollen wir den Formalismus der zweiten Quantisierung auf eine Reihe von einfachen Problemen anwenden. Zunächst betrachten wir ein Gas nicht-wechselwirkender Spin- $\frac{1}{2}$ Fermionen.

5.1 Korrelationsfunktionen für Fermionen

Wir betrachten ein Gas von N freien Fermionen mit spin $S = 1/2$. Der Grundzustand ist gegeben durch die Besetzung der niedrigsten Einteilchenenergiezustände mit je zwei Fermionen (\uparrow und \downarrow). Die Einteilchenenergien sind durch $E_{\mathbf{k}} = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$ gegeben. Daraus folgt für den Grundzustand:

$$|\Phi_0\rangle = \prod_{|\mathbf{k}| \leq k_F, s} a_{\mathbf{k}s}^\dagger |0\rangle, \quad (5.1.1)$$

wobei die vorgegebene gesamte Teilchenzahl gleich

$$N = \sum_{\mathbf{k}, s} \langle \Phi_0 | \underbrace{\hat{n}_{\mathbf{k}s}}_{a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s}} | \Phi_0 \rangle = \sum_{\mathbf{k}, s} n_{\mathbf{k}s} \quad (5.1.2)$$

ist, mit

$$n_{\mathbf{k}s} = \begin{cases} 1 & |\mathbf{k}| \leq k_F \\ 0 & |\mathbf{k}| > k_F \end{cases}. \quad (5.1.3)$$

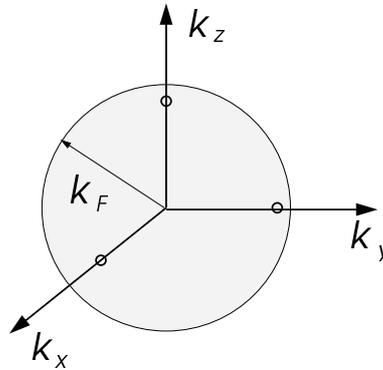


Abbildung 9: Die Fermi-Kugel.

Dies definiert die Fermi-Wellenzahl k_F , denn

$$N = \sum_{\mathbf{k}, s} n_{\mathbf{k}s} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{|\mathbf{k}| \leq k_F} d^3\mathbf{k} \ 1 = \frac{2V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3 \quad \Rightarrow \quad k_F = [3\pi^2 n]^{1/3}, \quad (5.1.4)$$

wobei n die mittlere Teilchendichte ist, $n = N/V$. Die Dichte der Fermionen ist konstant

im Raum,

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\mathbf{x}) | \Phi_0 \rangle &= \sum_s \langle \Phi_0 | \Psi_s^\dagger(\mathbf{x}) \Psi_s(\mathbf{x}) | \Phi_0 \rangle \\
&= \frac{1}{V} \sum_s \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} e^{i\mathbf{x}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)} \langle \Phi_0 | a_{\mathbf{k}_2 s}^\dagger a_{\mathbf{k}_1 s} | \Phi_0 \rangle \\
&= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} s} \langle \Phi_0 | a_{\mathbf{k} s}^\dagger a_{\mathbf{k} s} | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, s} n_{\mathbf{k} s} = n .
\end{aligned} \tag{5.1.5}$$

Die einfachste Anregung eines entarteten Elektronengases erhält man, indem man ein Elektron aus der Fermi-Kugel herausnimmt und in einen Zustand ausserhalb der Fermi-Kugel bringt. Man sagt dann auch, dass man ein Teilchen-Loch-Paar erzeugt, denn der zugehörige Zustand ist

$$|\Phi\rangle = a_{\mathbf{k}_1 s_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2 s_2} |\Phi_0\rangle , \tag{5.1.6}$$

wobei $|\mathbf{k}_2| \leq k_F$ und $|\mathbf{k}_1| > k_F$. Das im Zustand $|\mathbf{k}_1, s_1\rangle$ fehlende Elektron wirkt sich wie ein positiv geladenes Teilchen (Loch) aus.

5.1.1 Einteilchen Korrelationsfunktion

Wir untersuchen nun die Amplitude dafür, dass wir am Ort \mathbf{y} dem System ein Teilchen mit Spin s entnehmen und es bei \mathbf{x} wieder einfügen können. Dies wird durch die Korrelationsfunktion

$$G_s(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = \langle \Phi_0 | \Psi_s^\dagger(\mathbf{x}) \Psi_s(\mathbf{y}) | \Phi_0 \rangle = \frac{n}{2} g_s(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \tag{5.1.7}$$

beschrieben. Wir berechnen

$$\begin{aligned}
G_s(\mathbf{x} - \mathbf{y}) &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x} + i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{y}} \underbrace{\langle \Phi_0 | a_{\mathbf{k}_1 s}^\dagger a_{\mathbf{k}_2 s} | \Phi_0 \rangle}_{= n_{\mathbf{k}_1 s} \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}} = \int_{|\mathbf{k}| \leq k_F} \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y})} \\
&= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} dk k^2 \int_{-1}^{+1} d \cos \theta e^{ik|\mathbf{x} - \mathbf{y}| \cos \theta} \\
&= \frac{1}{2\pi^2 |\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \int_0^{k_F} dk k \sin(k|\mathbf{x} - \mathbf{y}|) = \frac{3n}{2} \frac{\sin x - x \cos x}{x^3} \Big|_{x=k_F |\mathbf{x} - \mathbf{y}|} .
\end{aligned}$$

Man sieht leicht ein, dass

$$\lim_{\mathbf{r} \rightarrow 0} G_s(\mathbf{r}) = \frac{n}{2} , \quad \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \infty} G_s(\mathbf{r}) = 0 . \tag{5.1.8}$$

Die Einteilchen-Korrelationsfunktion $g_s(\mathbf{x} - \mathbf{y})$ entspricht gerade dem Überlapp der beiden (normierten) Zustände

$$\sqrt{\frac{2}{n}} \Psi_s(\mathbf{x}) | \Phi_0 \rangle \quad \text{und} \quad \sqrt{\frac{2}{n}} \Psi_s(\mathbf{y}) | \Phi_0 \rangle . \tag{5.1.9}$$

5.1.2 Paarkorrelationsfunktion

Die Paarkorrelationsfunktion definieren wir durch

$$\left(\frac{n}{2}\right)^2 g_{ss'}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = \langle \Phi_0 | \Psi_s^\dagger(\mathbf{x}) \Psi_{s'}^\dagger(\mathbf{y}) \Psi_{s'}(\mathbf{y}) \Psi_s(\mathbf{x}) | \Phi_0 \rangle . \quad (5.1.10)$$

Dies ist die Wahrscheinlichkeit, dem System zwei Teilchen entnehmen zu können, eines am Ort \mathbf{x} mit Spin s und das andere bei \mathbf{y} mit Spin s'

$$\left(\frac{n}{2}\right)^2 g_{ss'}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = \sum_{\mu} |\langle \Phi_{\mu}(N-2) | \Psi_{s'}(\mathbf{y}) \Psi_s(\mathbf{x}) | \Phi_0 \rangle|^2 , \quad (5.1.11)$$

wobei die Summe über alle um 2 Teilchen reduzierten Zustände läuft. Diese Identität folgt direkt aus der Definition durch Einsetzen der Eins.

Im Impulsraum (Besetzungszahlraum) lässt sich die Korrelationsfunktion wiederum einfach ausrechnen

$$\left(\frac{n}{2}\right)^2 g_{ss'}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} e^{-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{x}} e^{-i(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) \cdot \mathbf{y}} \langle \Phi_0 | a_{\mathbf{k}_1 s}^\dagger a_{\mathbf{q}_1 s'}^\dagger a_{\mathbf{q}_2 s'} a_{\mathbf{k}_2 s} | \Phi_0 \rangle . \quad (5.1.12)$$

Beachte, dass der Erwartungswert auf der rechten Seite nur dann nicht verschwindet, wenn wir jedes Teilchen, das wir vernichten, auch wieder erzeugen. Betrachten wir zunächst den Fall $s \neq s'$, dann ergibt sich sofort, dass $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$ und $\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_2$, und wir erhalten

$$\left(\frac{n}{2}\right)^2 g_{ss'}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \langle \Phi_0 | \hat{n}_{\mathbf{k} s} \hat{n}_{\mathbf{q} s'} | \Phi_0 \rangle = \left(\frac{n}{2}\right)^2 , \quad (5.1.13)$$

d.h. $g_{ss'}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = 1$ ist unabhängig vom Abstand. Fermionen mit ungleichem Spin (unterscheidbar) sind völlig unkorreliert.

Anders ist die Situation für den Fall $s = s'$, denn dann findet man

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | a_{\mathbf{k}_1 s}^\dagger a_{\mathbf{q}_1 s}^\dagger a_{\mathbf{q}_2 s} a_{\mathbf{k}_2 s} | \Phi_0 \rangle &= \delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \delta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} \langle \Phi_0 | a_{\mathbf{k}_1 s}^\dagger a_{\mathbf{q}_1 s}^\dagger a_{\mathbf{q}_2 s} a_{\mathbf{k}_2 s} | \Phi_0 \rangle \\ &\quad + \delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{q}_2} \delta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{k}_2} \langle \Phi_0 | a_{\mathbf{k}_1 s}^\dagger a_{\mathbf{q}_1 s}^\dagger a_{\mathbf{q}_2 s} a_{\mathbf{k}_2 s} | \Phi_0 \rangle \\ &= \left(\delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \delta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} - \delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{q}_2} \delta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{k}_2} \right) \langle \Phi_0 | a_{\mathbf{k}_1 s}^\dagger a_{\mathbf{k}_1 s} a_{\mathbf{q}_1 s}^\dagger a_{\mathbf{q}_1 s} | \Phi_0 \rangle \\ &= \left(\delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \delta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} - \delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{q}_2} \delta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{k}_2} \right) n_{\mathbf{k}_1 s} n_{\mathbf{q}_1 s} . \end{aligned} \quad (5.1.14)$$

Damit folgt

$$\left(\frac{n}{2}\right)^2 g_{ss}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} (1 - e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y})}) n_{\mathbf{k} s} n_{\mathbf{q} s} = \left(\frac{n}{2}\right)^2 [1 - g_s(\mathbf{x} - \mathbf{y})^2] , \quad (5.1.15)$$

und daher

$$g_{ss}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = 1 - \frac{9(\sin x - x \cos x)^2}{x^6} \Big|_{x=k_F |\mathbf{x} - \mathbf{y}|} . \quad (5.1.16)$$

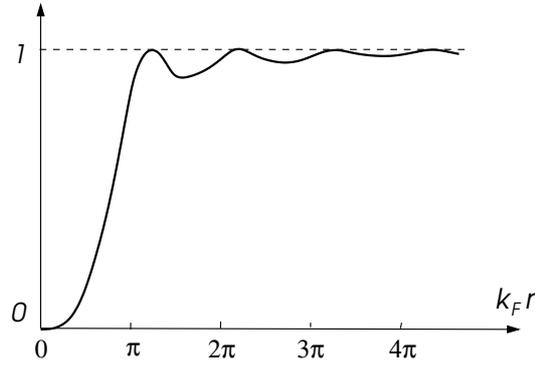


Abbildung 10: Die Funktion g_{ss} .

Es entsteht ein sogenanntes Austauschloch für Fermionen des gleichen Spins – eine Manifestation des Pauli-Prinzips. Die gesamte Wahrscheinlichkeit ein anderes Fermion im Abstand \mathbf{r} eines gegebenen Fermions zu finden, ist

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [g_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}) + g_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r})] . \quad (5.1.17)$$

Die totale Dichtereduktion um ein Fermion ist daher

$$\begin{aligned} n \int d^3\mathbf{r} (g(\mathbf{r}) - 1) &= -\frac{n}{2} \int d^3\mathbf{r} \{g_s(\mathbf{r})\}^2 = -\frac{2}{n} \int d^3\mathbf{r} \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} n_{\mathbf{k}s} n_{\mathbf{k}'s} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} \\ &= -\frac{2}{nV} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}s} = -1 , \end{aligned} \quad (5.1.18)$$

d.h. das Austauschloch beinhaltet gerade ein einzelnes Fermion. Somit nimmt jedes Fermion im Raum ein gewisses Volumen (je nach Dichte n) für sich in Anspruch. Der Radius, den ein Fermion einnimmt, ist definiert als

$$n = \frac{3}{4\pi d^3} \implies r_s = \frac{d}{a_0} = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{me^2}{\hbar^2 k_F} , \quad (5.1.19)$$

wobei r_s den dimensionslosen Radius, der in Einheiten des Bohr-Radius a_0 gemessen wird, bezeichnet.

5.2 Grundzustandsenergie des Elektronengases

Wir führen nun eine einfache Abschätzung der Grundzustandsenergie eines geladenen Elektronengases durch. Jedes Elektron besitzt die Ladung $-e$. Um Divergenzen in der Energie zu vermeiden, führen wir eine uniforme, positive Ladungsdichte en als Hintergrund (ein ausgeschmiertes Ionengitter) ein, so dass das gesamte System ladungsneutral ist. Dieses System ist unter dem Namen ‘Jellium-Modell’ bekannt.

Die Näherung, die wir hier anwenden, wird **Hartree-Fock-Methode** genannt. Der Hamilton-Operator ist gegeben durch

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{H}_{\text{ion}} + \hat{H}_{\text{ww}} \quad (5.2.1)$$

wobei \hat{T} die kinetische Energie beschreibt, \hat{H}_{ion} die durch das Ionengitter produzierte potentielle Energie — wir berücksichtigen nur das Coulomb Potential eines Ions, also $V(\mathbf{r}) = e^2/|\mathbf{r}|$ — und \hat{H}_{ww} die Wechselwirkung beschreibt (siehe (4.3.21)). Die Näherung besteht nun darin, dass wir die Energie durch den Erwartungswert mit dem Grundzustand des freien Elektronengases $|\Phi_0\rangle$ abschätzen, also

$$E_{\text{HF}} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle . \quad (5.2.2)$$

Wir können also die drei Terme separat behandeln. Für die kinetische Energie finden wir

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}} &= \langle \Phi_0 | \hat{T} | \Phi_0 \rangle = \sum_{\mathbf{k}s} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} n_{\mathbf{k}s} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{|\mathbf{k}| \leq k_F} d^3\mathbf{k} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \\ &= N \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = N \frac{3}{5} E_F = N \epsilon_{\text{kin}} , \end{aligned} \quad (5.2.3)$$

wobei $E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ die Fermi-Energie bezeichnet.

Der Wechselwirkungsterm produziert

$$\begin{aligned} E_{\text{ww}} &= \langle \Phi_0 | \hat{H}_{\text{ww}} | \Phi_0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{y} V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \sum_{ss'} \langle \Phi_0 | \Psi_s^\dagger(\mathbf{x}) \Psi_{s'}^\dagger(\mathbf{y}) \Psi_{s'}(\mathbf{y}) \Psi_s(\mathbf{x}) | \Phi_0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{y} V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \sum_{ss'} \frac{n^2}{4} g_{ss'}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) . \end{aligned} \quad (5.2.4)$$

Da

$$g_{ss'}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = (1 - \delta_{ss'}) + \delta_{ss'} (1 - g_s(\mathbf{x} - \mathbf{y})^2) = 1 - \delta_{ss'} g_s(\mathbf{x} - \mathbf{y})^2 \quad (5.2.5)$$

kann man den letzten Term aufteilen in den Hartree-Term und den Fock-Term

$$\sum_{ss'} \frac{n^2}{4} g_{ss'}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = \underbrace{\sum_{ss'} \frac{n^2}{4}}_{\text{Hartree}} - \underbrace{\sum_{ss'} \delta_{ss'} G_s(\mathbf{x} - \mathbf{y})^2}_{\text{Fock}} . \quad (5.2.6)$$

Der erste Term ist der direkte oder Hartree-Term

$$E_{\text{Hartree}} = \frac{V}{2} n^2 V_0 = N \frac{n V_0}{2} \quad \text{mit} \quad V_0 = \int d^3\mathbf{r} V(\mathbf{r}) , \quad (5.2.7)$$

und der zweite ist der Austausch- oder Fock-Term:

$$\begin{aligned} E_{\text{Fock}} &= -\frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{y} \sum_s G_s(\mathbf{x} - \mathbf{y})^2 V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \\ &= -N \frac{9n}{4} \int d^3\mathbf{r} V(\mathbf{r}) \left[\frac{\sin k_F |\mathbf{r}| - k_F |\mathbf{r}| \cos k_F |\mathbf{r}|}{(k_F |\mathbf{r}|)^3} \right]^2 = N \epsilon_{\text{ex}} . \end{aligned} \quad (5.2.8)$$

Dieser zweite Term ergibt eine Korrektur für die Wechselwirkungsenergie, die dadurch zustande kommt, dass die Fermionen vermeiden sich gegenseitig zu nahe zu kommen. Dadurch wird die Coulomb-Energie *erniedrigt*. Für das Coulomb-Potential $V(\mathbf{r}) = e^2/|\mathbf{r}|$, ergibt sich die Austauschwechselwirkung zu

$$\epsilon_{\text{ex}} = -\frac{9\pi n e^2}{k_F^2} \int_0^\infty dx \frac{(\sin x - x \cos x)^2}{x^5} = -\frac{3e^2}{4\pi} k_F . \quad (5.2.9)$$

Die Energie pro Elektron ist also

$$\frac{E}{N} = \epsilon_{\text{kin}} + \frac{nV_0}{2} + \epsilon_{\text{ex}} . \quad (5.2.10)$$

Für das (langreichweitige) Coulomb-Potential divergiert V_0 . Um diese unphysikalische Divergenz zu beheben berücksichtigen wir nun zusätzlich die Wechselwirkung der Elektronen mit dem uniformen positiven Hintergrund und erhalten den zusätzlichen Beitrag

$$E_{\text{ion}} = -n \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{y} V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \langle \Phi_0 | \hat{\rho} | \Phi_0 \rangle = -NnV_0 . \quad (5.2.11)$$

Ausserdem hat der Ionen-Hintergrund noch eine elektrostatische Selbstenergie

$$E'_{\text{ion}} = \frac{n^2}{2} \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{y} V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = N \frac{nV_0}{2} , \quad (5.2.12)$$

womit sich der direkte Term mit den Hintergrundsbeiträgen gerade weghebt. Insbesondere entfernt dies daher gerade die Divergenz proportional zu V_0 .

Wir können auch den Fermi Wellenvektor durch den Atomradius ausdrücken; dazu beobachten wir, dass gemäss (5.1.4)

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} = \frac{3}{4\pi r_0^3} = \frac{3}{4\pi a_0^3 r_s^3} , \quad r_s = \frac{r_0}{a_0} \quad (5.2.13)$$

wobei $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ der Bohr'sche Radius ist. Hierbei ist r_0 der Radius einer Kugel, deren Volumen gleich dem Volumen pro Teilchen ist; r_0 ist also ein Mass für die Grösse des Atoms. Die resultierende Energie pro Elektron ist dann

$$\frac{E}{N} = \epsilon_{\text{kin}} + \epsilon_{\text{ex}} = \left[\frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} \right] Ry \quad (5.2.14)$$

wobei wir den Radius r_s in Einheiten von Rydberg ($Ry = e^2/2a_0$) ausgedrückt haben. Unsere Näherung ist vernünftig für r_s von der Grössenordnung 1. Die minimale Energie ergibt sich für $r_s = 4.83$, ein Wert der sich gut mit Alkali-Metallen wie Na mit $r_s = 3.96$ oder K mit $r_s = 4.86$ vergleichen lässt. Korrelationseffekte, wie etwa die Abschirmung des Coulomb-Potentials durch Elektronen-Umverteilung (Korrekturen zu $|\Phi_0\rangle$) ergeben weitere Terme

$$\frac{E}{Ry} = \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} + \underbrace{0.062 \ln r_s - 0.096}_{\text{Korrelationskorrektur}} + \dots . \quad (5.2.15)$$

Die Berechnung dieser Korrekturen geht jedoch über die Zielsetzung dieser Vorlesung hinaus.

5.2.1 Wigner-Kristall

Im Jahre 1934 hat Eugene Wigner den Vorschlag gemacht, dass für sehr kleine Elektrodichten $r_s \rightarrow \infty$ die Elektronen ein Gitter (**Wigner-Kristall**) bilden würden. Dies kommt dadurch zustande, dass die kinetische Energie schneller abnimmt als die Coulomb-Energie, wenn r_s gross wird. Wenn schliesslich die Coulomb-Energie dominiert, strebt das Elektronengas eine statische regelmässige Ladungsverteilung an. Es ist allerdings sehr viel komplizierter die Energie dieses kristallinen Zustandes abzuschätzen.

Der Wigner-Kristall ist bisher in dreidimensionalen Systemen nicht beobachtet worden. In zweidimensionalen Systemen findet jedoch die Kristallisation der Elektronen statt. Ein Beispiel sind Elektronen auf einer Helium-Oberfläche, wo sie ein Dreiecksgitter bilden (C.C. Grimes & G. Adams 1979) mit $r_s \sim 10^4$.

5.3 Korrelationsfunktionen für Bosonen

Das Verhalten von Bosonen ist deutlich anders. Betrachten wir einen Zustand von N freien Bosonen ohne Spin. In der Besetzungszahlbasis ist ein Zustand von der Form

$$|\Phi\rangle = |n_{\mathbf{k}_0}, n_{\mathbf{k}_1}, \dots\rangle = \dots (a_{\mathbf{k}_1}^\dagger)^{n_{\mathbf{k}_1}} (a_{\mathbf{k}_0}^\dagger)^{n_{\mathbf{k}_0}} |0\rangle, \quad (5.3.1)$$

wobei $n_{\mathbf{k}_j} = 0, 1, 2, \dots$ die Besetzungszahl bezeichnet. Der Erwartungswert der Teilchendichte ist dann

$$\langle \Phi | \Psi^\dagger(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) | \Phi \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} e^{-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{x}} \underbrace{\langle \Phi | a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2} | \Phi \rangle}_{n_{\mathbf{k}_1} \delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} = n, \quad (5.3.2)$$

und ist daher von \mathbf{x} unabhängig.

Um den Unterschied zu fermionischen Systemen zu verstehen, ist es instruktiv, die Paarkorrelationsfunktion zu bestimmen. Diese ist wie zuvor durch

$$\begin{aligned} n^2 g(\mathbf{x} - \mathbf{y}) &= \langle \Phi | \Psi^\dagger(\mathbf{x}) \Psi^\dagger(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{x}) | \Phi \rangle \\ &= \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} e^{-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{x} - i(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) \cdot \mathbf{y}} \langle \Phi | a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{q}_1}^\dagger a_{\mathbf{q}_2} a_{\mathbf{k}_2} | \Phi \rangle \end{aligned}$$

definiert. Bei der Berechnung des Erwartungswertes müssen wir wiederum darauf achten, dass Teilchen, die vernichtet werden, auch wieder erzeugt werden müssen. Damit kommen nur folgende Kombinationen von Wellenvektoren in Frage: $(\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2, \mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_2)$ und $(\mathbf{k}_1 = \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1 = \mathbf{k}_2)$, was nicht ausschliesst, dass alle Wellenvektoren gleich sind. Daher finden wir

$$\begin{aligned} &\langle \Phi | a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{q}_1}^\dagger a_{\mathbf{q}_2} a_{\mathbf{k}_2} | \Phi \rangle \\ &= (1 - \delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{q}_1}) [\delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \delta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} + \delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{q}_2} \delta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{k}_2}] \underbrace{\langle \Phi | a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{q}_1}^\dagger a_{\mathbf{q}_1} a_{\mathbf{k}_1} | \Phi \rangle}_{= n_{\mathbf{k}_1} n_{\mathbf{q}_1}} \\ &\quad + \delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{q}_1} \delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \delta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} \underbrace{\langle \Phi | a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_1} | \Phi \rangle}_{= n_{\mathbf{k}_1} (n_{\mathbf{k}_1} - 1)}, \end{aligned}$$

woraus folgt, dass

$$\begin{aligned}
n^2 g(\mathbf{x} - \mathbf{y}) &= \frac{1}{V^2} \left[\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} (1 - \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}}) (1 + e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{q}) \cdot (\mathbf{x}-\mathbf{y})}) n_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{k}} - 1) \right] \\
&= \frac{1}{V^2} \left[\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} n_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{q}} - \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}}^2 - \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} + \left| \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}-\mathbf{y})} n_{\mathbf{k}} \right|^2 \right] \\
&= n^2 + \left| \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}-\mathbf{y})} n_{\mathbf{k}} \right|^2 - \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{k}} + 1) .
\end{aligned} \tag{5.3.3}$$

Nun betrachten wir zwei Fälle:

Fall (I): Alle Bosonen belegen den gleichen Zustand mit \mathbf{k}_0 , d.h. $n_{\mathbf{k}} = N\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}_0}$. Dann finden wir sofort

$$n^2 g(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = 2n^2 - \frac{1}{V^2} N(N+1) = \frac{N(N-1)}{V^2} , \tag{5.3.4}$$

d.h. es liegt keine Korrelation vor. Die Wahrscheinlichkeit das erste Teilchen bei \mathbf{x} zu finden ist N/V , so dass die Wahrscheinlichkeit für das zweite Teilchen noch $(N-1)/V$ beträgt.

Fall (II): Die Bosonen-Verteilung wird durch eine Gauss'sche Verteilung beschrieben

$$n_{\mathbf{k}} = \frac{(2\pi)^3 n}{(b\sqrt{\pi})^3} e^{-(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)^2/b^2} . \tag{5.3.5}$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned}
n^2 g(\mathbf{x} - \mathbf{y}) &= n^2 + \left| \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}-\mathbf{y})} n_{\mathbf{k}} \right|^2 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{V}\right) \\
&= n^2 \left(1 + e^{-b^2(\mathbf{x}-\mathbf{y})^2/2} \right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{V}\right) .
\end{aligned} \tag{5.3.6}$$

wobei wir benützt haben, dass

$$\begin{aligned}
\int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}-\mathbf{y})} n_{\mathbf{k}} &= \frac{(2\pi)^3 n}{(b\sqrt{\pi})^3} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}-\mathbf{y})} e^{-(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)^2/b^2} \\
&= n e^{-b^2(\mathbf{x}-\mathbf{y})^2/4} e^{-i\mathbf{k}_0 \cdot (\mathbf{x}-\mathbf{y})} .
\end{aligned} \tag{5.3.7}$$

Wir sehen, dass die Wahrscheinlichkeit zwei Bosonen am selben Ort zu finden zweimal so gross ist als die beiden sehr weit voneinander anzutreffen. Damit ist klar, dass im Gegensatz zu Fermionen Bosonen die Tendenz haben, sich zusammenzuballen.

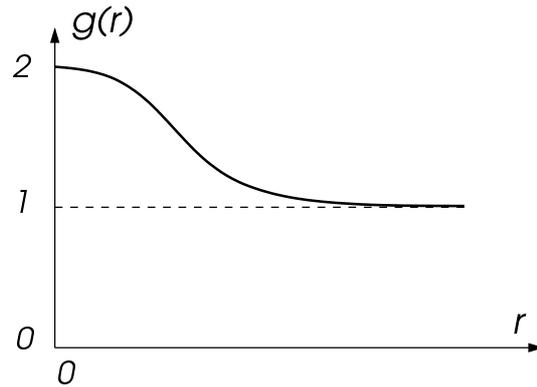


Abbildung 11: Die bosonische Paar-Korrelationsfunktion g .

5.3.1 Hanbury-Brown und Twiss-Experiment

Photonen sind Bosonen, so dass man das Konzept der Paarkorrelation mit ihnen testen kann. Betrachte eine Anlage der folgenden Form:

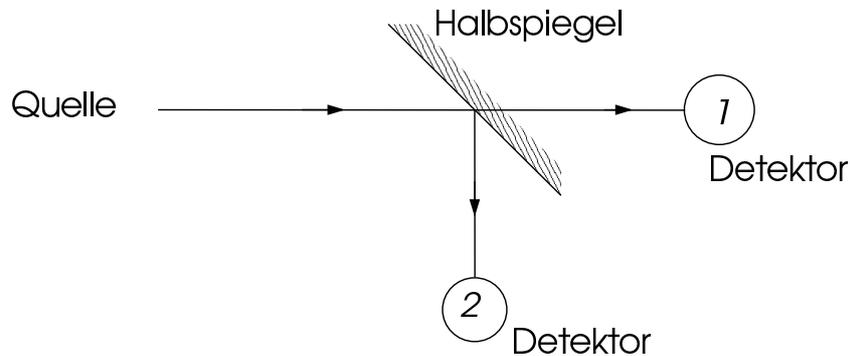


Abbildung 12: Hanbury-Brown und Twiss-Experiment.

wo ein Lichtstrahl aus einer inkohärenten Quelle an einem halbreflektierenden Spiegel in zwei Strahlen aufgesplittet wird, die dann in zwei verschiedenen Detektoren 1 und 2 nachgewiesen werden. Man betrachtet nun die zeitliche Korrelation der detektierten Photonen in den beiden Detektoren

$$\overline{I_1(t)I_2(t+\tau)} = g(c\tau) , \quad (5.3.8)$$

wobei über die Zeit t gemittelt wird und $c\tau$ die räumliche Distanz der Photonen vor dem Spiegel angibt (c : Lichtgeschwindigkeit). Das Resultat dieser Messung kann innerhalb der klassischen Elektrodynamik diskutiert werden. Betrachten wir zwei Moden gleicher Polarisation, die aus der Quelle kommen: $\alpha e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ und $\beta e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}$. An den beiden Detektoren wird eine Superposition der beiden beobachtet, deren Intensität gegeben ist durch

$$\begin{aligned} \bar{I}_j &= |\alpha e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} + \beta e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_j}|^2 = |\alpha|^2 + |\beta|^2 + \underbrace{2\text{Re}\{\alpha\beta^* e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_j}\}}_{= 0 \text{ für inkohärente Strahlung}} , \quad (5.3.9) \end{aligned}$$

wobei $j = 1, 2$ mit \mathbf{r}_j der Position des jeweiligen Detektors. Die Korrelation der beiden Signale ist jedoch

$$\begin{aligned}\overline{I_1 I_2} &= |\alpha|^4 + |\beta|^4 + |\alpha\beta|^2 \left(1 + e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} e^{i\mathbf{k}'(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} + e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} e^{-i\mathbf{k}'(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} + 1 \right) \\ &= \bar{I}_1 \bar{I}_2 + 2|\alpha\beta|^2 \cos[(\mathbf{k} - \mathbf{k}')(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] ,\end{aligned}\tag{5.3.10}$$

woraus klar wird, dass die Korrelation maximal wird, wenn $r_1 = r_2$ ($c\tau = |r_1 - r_2|$, d.h. wenn die Distanz der Photonen, die im Zeitabstand τ aus der Quelle emittiert werden, gerade gleich $c\tau$ ist). Wenn wir wiederum annehmen, dass die Verteilungsfunktion der Wellenvektoren Gauss'sche Form hat, dann ergibt sich die gleiche Korrelationsfunktion wie in (5.3.6). Damit wird gezeigt, dass die Photonen tatsächlich bosonisches Verhalten zeigen. Andererseits wird auch klar, dass diese bosonischen Eigenschaften im klassischen Superpositionsverhalten der elektromagnetischen Strahlung enthalten sind.

6 Atome und das Periodensystem

Die stationären Zustände des Wasserstoffs und wasserstoff-ähnlicher Atome können exakt bestimmt werden. Dies ist nicht mehr möglich, wenn wir Atome mit mehr als einem Elektron betrachten. Wir werden in diesem Kapitel die Struktur dieser komplizierteren Atome betrachten und einige Näherungen zu deren Beschreibung einführen.

Der Hamilton-Operator für Atome hat die Form

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{|\mathbf{x}_i|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} ,$$

wobei Ze die Ladung des Kerns beschreibt. Für neutrale Atome ist $N = Z$. Die Hauptschwierigkeit, eine Lösung des stationären Problems zu finden, liegt in der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, d.h. im letzten Term. Sonst würden einfach Produktzustände des wasserstoff-ähnlichen Atoms, die wir dann gemäss des Pauli-Prinzips mit Elektronen besetzen können, das Spektrum und die Struktur des Atoms bestimmen.

Wir werden im folgenden zwei Näherungsverfahren vorstellen, mit denen Atome vernünftig beschrieben werden können.

6.1 Thomas-Fermi-Näherung

Die Thomas-Fermi Methode ist eine quasi-klassische Behandlung des Grundzustands eines Atoms. Wir bezeichnen mit $\rho(\mathbf{x})$ die Wahrscheinlichkeitsdichte der Elektronen im Grundzustand. Dabei nehmen wir an, dass ρ kugelsymmetrisch ist, $\rho(\mathbf{x}) \equiv \rho(r)$. Im Fall eines neutralen Atoms erfüllt es die Normalisierungsbedingung

$$4\pi \int_0^\infty dr r^2 \rho(r) = Z . \quad (6.1.1)$$

Die Z Elektronen erzeugen eine Wolke negativer Ladung mit einer durchschnittlichen Dichte von $-e\rho(r)$. Zusätzlich gibt es den Atomkern im Ursprung mit Ladung Ze . Diese Ladungen erzeugen ein (gemittelt) elektrostatisches Potential $\Phi(r)$, das durch die Poisson Gleichung

$$\Delta\Phi \equiv \frac{1}{r} \left(\frac{d^2}{dr^2} r \right) \Phi = 4\pi e\rho \quad (6.1.2)$$

beschrieben ist. Zusätzlich haben wir die Randbedingung, dass

$$\Phi(r) \rightarrow \frac{Ze}{r} , \quad \text{für } r \rightarrow 0. \quad (6.1.3)$$

Im Limes $Z \gg 1$ produziert der Kern das stärkste elektrische Feld (verglichen mit jenem der anderen Elektronen). Dann können wir das Problem in der ‘Einteilchenapproximation’ behandeln, d.h. die elektrostatischen Wechselwirkungen werden dadurch beschrieben, dass jedes Elektron das gemittelte Potential Φ sieht.

Der Grundzustand des Atoms ist dann also der Zustand in dem die Z Elektronen die Z niedrigsten Quantenzustände eines Teilchens im effektiven Potential Φ einnehmen. Die Dichte ρ ist dann die Summe der Wahrscheinlichkeiten $|\psi|^2$ der Z niedrigsten Zustände. Dies bedeutet, dass es eine funktionale Beziehung zwischen $\rho(r)$ und $\Phi(r)$ gibt. Um diese Relation zu bestimmen, machen wir nun die folgende quasi-klassische Approximation.

Man stellt sich vor, dass im klassischen Limes die Anzahl der stationären Zustände mit Energie im Bereich $(\epsilon, \epsilon + \delta\epsilon)$ proportional zu dem Volumen ist, das die entsprechenden Zustände im Phasenraum des klassischen Problems einnehmen. Der relevante Proportionalitätsfaktor ist einfach $h^d = (2\pi\hbar)^d$, wobei d die Anzahl der Dimensionen ist. Wir bezeichnen mit E_F die Fermi-Energie der Elektronen (die wir uns nun als Fermigas vorstellen). Dann ist die Dichte der Elektronen

$$n(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \begin{cases} \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} & \text{falls } E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - e\Phi(r) < E_F \\ 0 & \text{falls } E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - e\Phi(r) > E_F \end{cases} \quad (6.1.4)$$

Der Faktor 2 im obigen Proportionalitätsfaktor $\frac{2}{(2\pi\hbar)^3}$ berücksichtigt, dass Elektronen Spin 1/2 haben und daher dass jeder ‘räumliche’ Zustand (der durch die Phasenraumvariablen charakterisiert wird) zweimal besetzt werden kann. Für grosse Z ist $E_F \approx 0$.

Nun wollen wir aus (6.1.4) die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(r)$ erhalten. Dazu nehmen wir einfach an, dass dies dadurch beschrieben ist, dass wir zu vorgegebenem \mathbf{x} die Dichte $n(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ über alle \mathbf{p} integrieren, also

$$\rho(r) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \int_{E < 0} d^3\mathbf{p} \quad (6.1.5)$$

Da

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - e\Phi(r) \quad (6.1.6)$$

ist die Bedingung an \mathbf{p} einfach $|\mathbf{p}| < \sqrt{2me\Phi}$. Daher erhalten wir (für $\Phi(r) > 0$)

$$\rho(r) = \frac{8\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\sqrt{2me\Phi(r)}} dp p^2 = \frac{8\pi}{3(2\pi\hbar)^3} (2me\Phi(r))^{3/2} \quad (6.1.7)$$

Diese Gleichung kann nun in die Poisson Gleichung (6.1.2) eingesetzt werden, was zu einer Differentialgleichung zweiter Ordnung für Φ führt. Zusammen mit der Normierungs-(6.1.1) und Randbedingung (6.1.3) bestimmt diese Gleichung dann Φ eindeutig.

Um diese Rechnung explizit auszuführen führen wir neue Variablen ein

$$x = \frac{Z^{1/3}r}{b}, \quad \chi = \frac{r\Phi(r)}{Ze} \quad (6.1.8)$$

wobei

$$b = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{me^2} \left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} = \frac{a_0}{2} \left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} \quad (6.1.9)$$

Dann ist ρ , ausgedrückt durch die dimensionslosen Größen χ und x , einfach

$$\rho(x) = \begin{cases} \frac{Z^2}{4\pi b^3} \left(\frac{\chi}{x}\right)^{3/2} & \text{falls } \chi(r) > 0 \\ 0 & \text{falls } \chi(r) < 0. \end{cases} \quad (6.1.10)$$

Die fundamentale Differentialgleichung für χ ist dann die Gleichung

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = \begin{cases} x^{-1/2} \chi^{3/2} & \text{falls } \chi > 0 \\ 0 & \text{falls } \chi < 0, \end{cases} \quad (6.1.11)$$

wobei wir die Randbedingung $\chi(0) = 1$ haben. Die numerische Lösung ergibt

$$\chi(x) \approx \begin{cases} 1 - 1.6 x & x \rightarrow 0 \\ 144 x^{-3} & x \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (6.1.12)$$

Aus dieser Formel für $\chi(x)$, bzw. $\Phi(r)$, können wir mit (6.1.7) die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(r)$ der Elektronen erhalten. Daraus wiederum kann man den Atom-Radius abschätzen. Dazu definieren wir $R(\alpha)$ als den Radius, innerhalb dessen der $(1 - \alpha)$ 'te Teil der Gesamtladung konzentriert ist, d.h.

$$(1 - \alpha)Z = 4\pi \int_0^{R(\alpha)} dr r^2 \rho(r). \quad (6.1.13)$$

Falls wir $\alpha = 1/Z$ setzen (das bestimmt den Radius innerhalb dessen alle bis auf ein Elektron sich aufhalten) findet man ungefähr

$$\bar{R} = R(1/Z) = \text{const } Z^{-1/3} a_0. \quad (6.1.14)$$

Die Thomas-Fermi-Näherung sagt also voraus, dass der Atomradius wie $Z^{-1/3}$ skaliert. Mit ansteigendem Z liegt also der Grossteil der Elektronen immer näher am Kern.

6.2 Hartree-Näherung

Eine andere Näherungsmethode ist die Hartree-Näherung, bei der wir das Problem durch Einteilchen-Wellenfunktionen beschreiben (die jedoch von den anderen Teilchen abhängen). Wir bezeichnen die Einteilchen-Wellenfunktionen mit ψ_i , und ihre Energie mit E_i . Die Elektronendichte, die wir vorher betrachtet haben, ist dann

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_j^{\text{besetzt}} |\psi_j(\mathbf{x})|^2. \quad (6.2.1)$$

Die Einteilchen-Wellenfunktionen müssen also die folgende Schrödinger-Gleichung erfüllen

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_i(\mathbf{x}) \right) \psi_i(\mathbf{x}) = E_i \psi_i(\mathbf{x}), \quad (6.2.2)$$

wobei das effektive Potential durch

$$V_i(\mathbf{x}) = -\frac{Ze^2}{r} + \int d^3\mathbf{y} \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \sum_{j \neq i}^{\text{besetzt}} |\psi_j(\mathbf{y})|^2 \quad (6.2.3)$$

gegeben ist. Dieses System von Differentialgleichungen (6.2.2) muss nun gelöst werden und die Lösungen wieder in (6.2.3) eingesetzt werden, bis iterativ eine selbstkonsistente Lösung gefunden wird, d.h. das effektive Potential wird durch Wellenfunktionen erzeugt, die Lösungen der Gleichungen (6.2.2) sind. In der Hartree-Näherung hat die Gesamtwellenfunktion daher die einfache Produktform

$$\Psi(1, \dots, N) = \psi_1(1) \cdots \psi_N(N) , \quad (6.2.4)$$

wobei alle Einteilchenwellenfunktion orthogonal zueinander sind und den N tiefsten Energiewerten entsprechen, inklusive der Entartung für die beiden Spins (ohne Spin-Bahn-Kopplung). Damit haben wir zum Teil das Pauli-Prinzip berücksichtigt, dass keine zwei Elektronen im gleichen Zustand sein können. Wir haben jedoch hier nicht die total antisymmetrische Gesamtwellenfunktion benutzt, wie es für Elektronen eigentlich verlangt wird. Damit fehlt natürlich hier die Korrelation durch den Fermionen-Austausch.

6.3 Hartree-Fock-Näherung

Im nächsten Schritt wollen wir nun die Fermionen-Austausch-Eigenschaften in unsere Rechnung einschliessen. Das bedeutet, dass wir nicht nur eine einfache Produktform der Vielelektronen-Wellenfunktion betrachten, sondern eine Slater-Determinante wie in Kapitel 3 eingeführt,

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \cdots & \psi_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(1) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix} , \quad (6.3.1)$$

wobei $\psi_i(j)$ eine Einteilchenwellenfunktion bezeichnet für den Zustand mit Index i , und j summarische für die Koordinaten (\mathbf{x}_j, s_j) steht. Die Analyse lässt sich am besten in der zweit-quantisierten Formulierung beschreiben. Dann ist

$$H = \sum_{i,j} a_i^\dagger \langle i|T|j \rangle a_j + \sum_{i,j} a_i^\dagger \langle i|U|j \rangle a_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle i, j|V|k, m \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_m , \quad (6.3.2)$$

wobei

$$T = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} , \quad U = -\frac{Ze^2}{|\mathbf{x}|} , \quad (6.3.3)$$

die kinetische Energie eines Elektrons sowie die auf das Elektron wirkende Kernanziehung beschreiben, und

$$V = \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \quad (6.3.4)$$

die Coulomb-Abstossung zweier Elektronen beschreibt. Für den Zustand von N Elektronen machen wir den Ansatz

$$|\phi\rangle = a_1^\dagger \cdots a_N^\dagger |0\rangle, \quad (6.3.5)$$

wobei $|0\rangle$ den Vakuumzustand ohne Elektronen bezeichnet, und a_i^\dagger Erzeugungsoperatoren für den Zustand $|i\rangle = |\psi_i, s_i\rangle$ mit $s_i = \pm\frac{1}{2}$ sind. Dabei seien die Zustände $|i\rangle$ zueinander orthogonal; die ψ_i bezeichnen die noch zu bestimmenden Einteilchenwellenfunktionen. Zunächst berechnen wir den Erwartungswert von H im Zustand ψ , $\langle\psi|H|\psi\rangle$. Für die Einteilchenbeiträge finden wir sofort

$$\begin{aligned} \langle\psi|T|\psi\rangle &= \sum_{i,j} \langle i|T|j\rangle \langle\psi|a_i^\dagger a_j|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N \langle i|T|i\rangle \\ \langle\psi|U|\psi\rangle &= \sum_{i,j} \langle i|U|j\rangle \langle\psi|a_i^\dagger a_j|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N \langle i|U|i\rangle. \end{aligned}$$

Für den Zweiteilchenbeitrag findet man andererseits

$$\begin{aligned} \langle\psi|a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_m|\psi\rangle &= \delta_{im}\delta_{jk} \langle\psi|a_m^\dagger a_k^\dagger a_k a_m|\psi\rangle + \delta_{ik}\delta_{jm} \langle\psi|a_k^\dagger a_m^\dagger a_k a_m|\psi\rangle \\ &= \left(\delta_{im}\delta_{jk} - \delta_{ik}\delta_{jm}\right) \Theta(m, k \in \{1, \dots, N\}). \end{aligned}$$

Der erste Faktor besagt, dass sich die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren kompensieren müssen; der zweite Faktor verlangt, dass die beiden Operatoren a_m und a_k in der Menge der im Zustand (6.3.5) tatsächlich auftretenden a_1, \dots, a_N vorkommen müssen. Somit lautet der gesamte Erwartungswert von H

$$\begin{aligned} \langle\psi|H|\psi\rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3\mathbf{x} \left\{ -\frac{\hbar^2 |\nabla\psi_i(\mathbf{x})|^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\mathbf{x}|} |\psi_i(\mathbf{x})|^2 \right\} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{y} V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) |\psi_i(\mathbf{x})|^2 |\psi_j(\mathbf{y})|^2 \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \delta_{s_i, s_j} \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{y} V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \psi_j^*(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{y}) \psi_i^*(\mathbf{y}) \psi_i(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (6.3.6)$$

Nun wenden wir das sogenannte *Ritz'sche Variationsprinzip* an, das einfach besagt, dass der Grundzustand $|\psi\rangle$ gerade dadurch charakterisiert ist, dass der Erwartungswert von H in $|\psi\rangle$ minimiert wird. Die Variationsableitung nach $\psi_j^*(\mathbf{x})$ führt dann zu den Gleichungen (um die Normierungsbedingung richtig zu implementieren haben wir den Lagrange Multiplikatorterm

$$- \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \left(\int d^3\mathbf{x} |\psi_i(\mathbf{x})|^2 - 1 \right)$$

eingeführt)

$$\begin{aligned} \epsilon_j \psi_j(\mathbf{x}) = & \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi_j(\mathbf{x}) \\ & + \sum_{i=1}^N \int d^3\mathbf{y} V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \left\{ \underbrace{\psi_i^*(\mathbf{y}) \psi_i(\mathbf{y}) \psi_j(\mathbf{x})}_{\text{Hartree}} - \underbrace{\delta_{s_i, s_j} \psi_i^*(\mathbf{y}) \psi_i(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{y})}_{\text{Fock}} \right\}. \end{aligned} \quad (6.3.7)$$

Die resultierende Gleichung ist die **Hartree-Fock Gleichung**. Sie ist eine nichtlineare Integro-Differentialgleichung und kann nur numerisch gelöst werden. Dabei muss diese Gleichung auch wieder selbstkonsistent für alle Einteilchen-Wellenfunktionen gelöst werden (wie bei der Hartree-Näherung). Der Eigenwert ϵ_j entspricht näherungsweise der Energie des Teilchens j , um es aus dem Atom zu entfernen; dies wird Koopmans Theorem genannt. Offensichtlich erhält der Lagrange-Multiplikator hier die Bedeutung der Einteilchenenergie. Wir bemerken, dass wir die Hartree-Näherung durch Weglassen des Austauschterms (Fock) erhalten.

Die Gleichung (6.3.7) beinhaltet zwar die fermionische Korrelation zwischen Elektronen mit gleichem Spin, aber nicht zwischen Elektronen mit verschiedenem Spin. Korrelationskorrekturen müssen durch andere Näherungsmethoden, z.B. störungstheoretisch, gefunden werden.

$$E = \underbrace{E_0}_{\text{Einteilchen}} + \underbrace{E_{\text{e-e-Coul}}}_{\text{Hartree}} + \underbrace{E_{\text{Austausch}}}_{\text{Fock}} + \underbrace{E_{\text{Korrelation}}}_{\text{andere Methoden}}. \quad (6.3.8)$$

Mit der Hartree-Fock-Näherung können wir nun die Energien eines leichten Atoms mit der Genauigkeit von der Grössenordnung $1eV$ berechnen. Für viele Eigenschaften ist dies jedoch nicht ausreichend. Hier einige Beispiele für die Energie (in Ry) in der Hartree-Fock-Näherung:

Atom	E_{HF}	E_{exakt}
He	-5.724	-5.808
Be	-29.146	-29.334
Ne	-257.1	-257.86

6.4 Das Periodensystem

Die Energien ϵ_j können wegen der Rotationssymmetrie des Atoms, wie im Falle des Wasserstoff-Atoms, durch die Quantenzahlen n, l und m ausgedrückt werden. Die Präsenz

anderer Elektronen führt natürlich zur Deformation des Kern-Coulomb-Potentials, so dass die grosse Entartung der Energieniveaus des Wasserstoffspektrums teilweise aufgehoben wird. Die verbleibende Entartung (in der nicht-relativistischen Näherung) ist durch den Drehimpuls und die beiden Spinzustände des Elektrons gegeben: $2 \times (2l + 1)$ für die Energie $\varepsilon_j = \varepsilon_{nl}$. Somit ergibt sich für jedes ε_{nl} eine sogenannte *Schale*, die mit Elektronen (je einem pro Zustand $|n, l, m, s\rangle$) gefüllt werden kann:

s-Schale ($l = 0$)	2 Elektronen
p-Schale ($l = 1$)	6 Elektronen
d-Schale ($l = 2$)	10 Elektronen
f-Schale ($l = 3$)	14 Elektronen

Elemente	Ladungszahl Z	zu füllende Schalen: n, l
H - He	1 - 2	1s
Li - Be	3 - 4	2s
B - Ne	5 - 10	2p
Na - Mg	11 - 12	3s
Al - Ar	13 - 18	3p
K - Ca	19 - 20	4s
Sc - Zn	21 - 30	3d
Ga - Kr	31 - 36	4p
Rb - Sr	37 - 38	5s
Y - Cd	39 - 48	4d
In - Xe	49 - 54	5p
Cs - Ba	55 - 56	6s
La - Lu	57 - 71	5d 4f
Hf - Hg	72 - 80	5d
Tl - Rn	81 - 86	6 p
Fr - Ra	87 - 88	7s
Ac - Lr	89 - 103	6d 5f
Rf - Rg	104 - 111	6d 7s
Uun,Uuu,Uub	110 - 112	6d 7s ?
Uuq,Uuh,Uuo	114,116,118	7p ?

Das Erhöhen der Kernladung Ze bewirkt die sukzessive Füllung dieser Schalen. Wie die Sequenz der Quantenzahlen n und l geordnet nach ihren Energien ε_{nl} aussieht, kann nicht durch einfache Argumentation, sondern nur durch komplizierte Rechnung oder Experimente

bestimmt werden. Es gilt näherungsweise

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1s} < \varepsilon_{2s} < \varepsilon_{2p} < \varepsilon_{3s} < \varepsilon_{3p} < \varepsilon_{4s} < \varepsilon_{3d} < \varepsilon_{4p} < \varepsilon_{5s} \\ < \varepsilon_{4d} < \varepsilon_{5p} < \varepsilon_{6s} < \varepsilon_{4f} < \varepsilon_{5d} < \varepsilon_{6p} < \varepsilon_{7s} < \varepsilon_{5f} < \varepsilon_{6d} < \varepsilon_{7p} . \end{aligned} \quad (6.4.1)$$

Damit lässt sich das Periodensystem der Elemente beinahe zusammenstellen. Die Auffüllung der Energieschalen gestaltet sich wie in der obigen Tabelle.

Wir nennen Elemente mit teilweise gefüllten s-Schalen *Alkali-Metalle*, mit teilweise gefüllten 3d- 4d- oder 5d-Schalen *Übergangsmetalle* und mit teilweise gefüllten 4f- oder 5f-Schalen *Seltene Erden* (siehe Abbildung 13).

Periodensystem der Elemente

Gruppe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	Schale													
	I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII														
Periode																																
1	1 H																		2 He	K												
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	L													
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	M													
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	N													
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	O													
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	P													
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo	Q													
Lanthanoide	<table border="1"> <tr> <td>58 Ce</td> <td>59 Pr</td> <td>60 Nd</td> <td>61 Pm</td> <td>62 Sm</td> <td>63 Eu</td> <td>64 Gd</td> <td>65 Tb</td> <td>66 Dy</td> <td>67 Ho</td> <td>68 Er</td> <td>69 Tm</td> <td>70 Yb</td> <td>71 Lu</td> </tr> </table>																		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																			
Actinoide	<table border="1"> <tr> <td>90 Th</td> <td>91 Pa</td> <td>92 U</td> <td>93 Np</td> <td>94 Pu</td> <td>95 Am</td> <td>96 Cm</td> <td>97 Bk</td> <td>98 Cf</td> <td>99 Es</td> <td>100 Fm</td> <td>101 Md</td> <td>102 No</td> <td>103 Lr</td> </tr> </table>																		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																			
	Alkalimetalle	Erdalkalimetalle	Lanthanoide	Actinoide	Übergangsmetalle																											
	Metalle	Halbmetalle	Halogene	Edelgase	Nichtmetalle																											

Abbildung 13: Periodensystem, siehe Wikipedia <http://de.wikipedia.org/wiki/Periodensystem>.

6.4.1 Chemische Eigenschaften

Die chemischen Eigenschaften werden von den äussersten Elektronen bestimmt. Elemente mit denselben Konfigurationen der äussersten Schale sitzen in der gleichen Spalte der Periodentabelle und haben dieselben chemischen Eigenschaften. Dabei verhalten sich die unterschiedlichen Schalen unterschiedlich:

Teilweise gefüllte **s- und p-Schalen** sind äusserst wichtig für chemische Bindungen, da sich diese Orbitale weit ausdehnen. Insbesondere sind Elemente die nur ein s-Elektron besitzen besonders reaktiv (H und die Alkali-Metalle Li - Fr). Grosse Reaktivität finden wir auch für Elemente, die ihre p-Schale bis auf ein Elektron aufgefüllt haben (Halogene

F - At). Vollständig gefüllte s- und p-Schale finden wir für die Edelgase He, Ne, Ar, Kr, Xe und Rn. Diese gehen keine chemischen Bindungen ein.

Teilweise gefüllte **d-Schalen** der Übergangsmetalle sind chemisch nicht so relevant, da sie nahe beim Kern liegen. Sie führen jedoch zu magnetischen Eigenschaften, wie etwa dem Ferromagnetismus von Fe, Ni und Co oder zu Antiferromagnetismus in Cr.

Teilweise gefüllte **f-Schalen** werden bei den seltenen Erden realisiert (Lanthanide und Actinide). Diese sind so nahe am Kern gebunden, dass sie chemisch eine sehr untergeordnete Rolle spielen. Sie können jedoch lokalisierte magnetische Momente erzeugen und sind verantwortlich für Magnetismus in vielen Festkörpern.

6.5 Hund'sche Regeln

Für Elektronen mit teilweise gefüllten p-, d- oder f-Schalen stellt sich die Frage, wie sich die Elektronen dieser Schalen im Grundzustand anordnen. Diese Frage kann am einfachsten am Beispiel des Kohlenstoff-Atoms ($1s^2 2s^2 2p^2$) mit zwei 2p-Elektronen illustriert werden. Die Elektronen in der p-Schale haben 6 Zustände zur Verfügung:

$$|\psi_p\rangle = \begin{pmatrix} |p_x\rangle \\ |p_y\rangle \\ |p_z\rangle \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \end{pmatrix}. \quad (6.5.1)$$

Die beiden Elektronen können unter 15 verschiedenen Konfigurationen 'auswählen' ($5 \cdot 6/2!$). Die Energie der Zustände wird durch den Hamilton-Operator

$$H = H_0 + H_c + H_{so} \quad (6.5.2)$$

mit

$$H_0 = \sum_i \left\{ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{x}_i) \right\} \quad (6.5.3)$$

bestimmt, wobei $V(\mathbf{x}_i)$ das effektive Potential in der Hartree-Näherung beschreibt, mit entarteten Einteilchenzuständen in der p-Schale. Die weiteren Terme spalten diese Entartung auf. Für kleine Z kann man die Spin-Bahn Kopplung H_{so} zunächst ignorieren, und nur den Korrelationsterm H_c mitnehmen

$$H_c = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} - \sum_i \left(\frac{Ze^2}{|\mathbf{x}_i|} + V(\mathbf{x}_i) \right). \quad (6.5.4)$$

Um die Multipletts zu beschreiben, die sich nach der Aufspaltung der Entartung ergeben, kombinieren wir nun den orbitalen Drehimpuls und den Spin der beiden p-Elektronen durch Addition. Im ersten Schritt finden wir für den orbitalen Drehimpuls der beiden Elektronen

$$\mathcal{D}_1 \otimes \mathcal{D}_1 = \mathcal{D}_0 \oplus \mathcal{D}_1 \oplus \mathcal{D}_2, \quad (6.5.5)$$

d.h. Drehimpulse L von 0 bis 2 treten auf. Für den Spin erhalten wir

$$\mathcal{D}_{\frac{1}{2}} \otimes \mathcal{D}_{\frac{1}{2}} = \mathcal{D}_0 \oplus \mathcal{D}_1, \quad (6.5.6)$$

was natürlich der Spin-Singulett- und Spin-Triplett-Konfiguration entspricht. Ferner lassen sich nun Drehimpuls L und Spin S wiederum in einen Gesamtdrehimpuls J zusammenziehen. Unter Verwendung der Tatsache, dass die Wellenfunktion der beiden Elektronen unter Vertauschung antisymmetrisch sein muss, können wir nun die folgenden L - S -Multipletts erzeugen:

orbitaler Drehimpuls	Spin	Gesamtdrehimpuls	$^{2S+1}L_J$	Entartung
$L = 2$ (s)	$S = 0$ (a-s)	$J = 2$	1D_2	5
$L = 1$ (a-s)	$S = 1$ (s)	$J = 0, 1, 2$	$^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$	9
$L = 0$ (s)	$S = 0$ (a-s)	$J = 0$	1S_0	1

Beachte, dass die Vertauschungssymmetrie der orbitalen Wellenfunktionen von der Parität bestimmt wird (symmetrisch für gerade L und antisymmetrisch für ungerade L), und für den Spin ist das Singulett (Triplett) die antisymmetrische (symmetrische) Konfiguration. Natürlich ist die Gesamtzahl der in diese Multipletts aufgespaltenen Zustände wiederum 15, da wir sie nur in einer anderen Basis aufgeschrieben haben. Schliesslich verwenden wir für die L - S -Multipletts die Notation

$$^{2S+1}L_J, \quad (6.5.7)$$

d.h. die Multiplizität des Spin ($2S + 1$), den orbitalen L sowie den Gesamtdrehimpuls J . Der orbitale Drehimpuls wird durch die Grossbuchstaben $S, P, D, F, G, H, I, \dots$ für $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ bezeichnet.

Für das C-Atom ergibt sich daraus die folgende Aufspaltung:

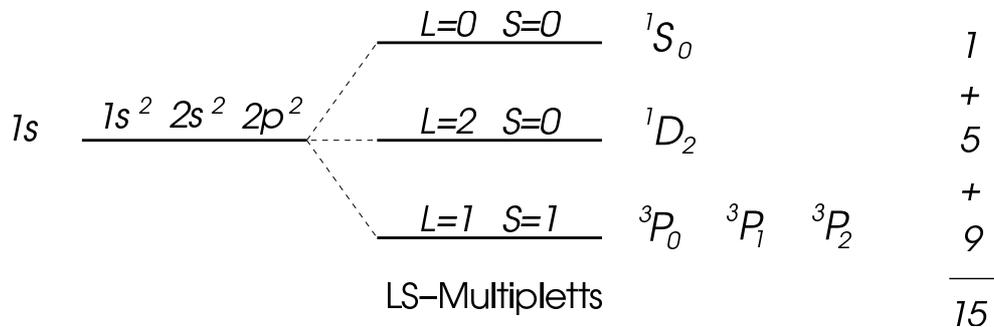


Abbildung 14: Aufspaltung der Energieniveaux im C-Atom.

Es zeigt sich, dass das $L = S = 1$ -Multiplett die niedrigste Energie hat. Eine weitere Aufspaltung der Multipletts ergibt sich, wenn wir die Spin-Bahn-Kopplung einschalten. Dann verlieren L und S ihre unabhängige Bedeutung, und nur J bleibt eine gute Quantenzahl. Die Spin-Bahn Wechselwirkung ist

$$\sum_i a\mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i \approx A\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{A}{2}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)], \quad (6.5.8)$$

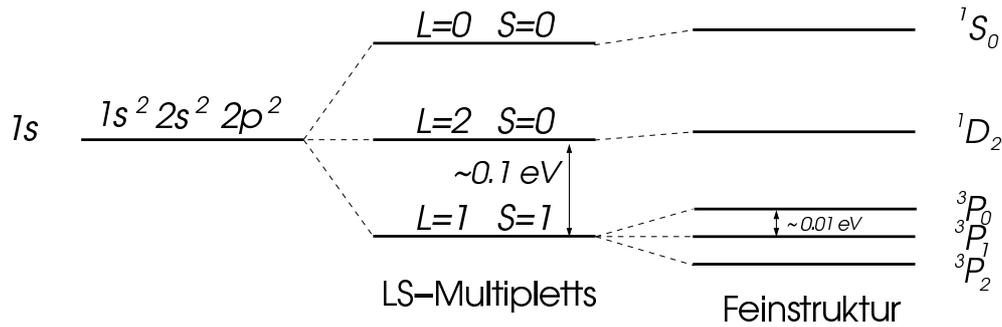


Abbildung 15: Feinstruktur-Aufspaltung der Energieniveaux im C-Atom.

wobei A von L und S abhängt. Man findet, dass A in unserem Fall positiv ist und daher $J = 0$ dem tiefsten Energiezustand entspricht. Die Multiplett-Aufspaltung erfolgt daher in der Form:

Die tiefste Konfiguration für das Kohlenstoff-Atom ist 3P_0 . Die Aufspaltung durch Spin-Bahn-Kopplung nennt man **Feinstruktur**.

Wenn wir zu schweren Atomen übergehen ($Z > 80$), dann sind beide Korrekturen nicht mehr klein und eine störungsmässige Betrachtungsweise ist nicht mehr angebracht. Die Spin-Bahn-Kopplung ist nun dominierend, so dass wir als Ausgangspunkt die Einzelchenzustände in ihrer Gesamtdrehimpuls-Basis betrachten müssen, $\mathbf{J}_i = \mathbf{L}_i + \mathbf{S}_i$. Der Korrelationsterm gibt dann eine Kopplung für die \mathbf{J}_i und definiert den Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} des Atoms (jj -Kopplung).

Summarisch kann man die tatsächliche Konfiguration teilweise gefüllter Schalen durch die sogenannten Hund'schen Regeln beschreiben. Diese lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Das L - S -Multiplett mit dem grössten Spin S hat die kleinste Energie.
2. Falls mehrere L mit dem gleichen S möglich sind, hat das grösste L die niedrigste Energie.
3. Die Spin-Bahn-Kopplung ergibt folgenden Gesamtdrehimpuls: $J = |L - S|$ für halb und weniger als halb gefüllte Schalen, und $J = L + S$ für mehr als halb gefüllte Schalen.

7 Quantenstatistik

All physikalischen Systeme unterliegen den Gesetzen der Quantenmechanik. Quantenmechanische Effekte haben daher auch einen Einfluss auf die statistische Physik; dies soll im folgenden erklärt werden.

7.1 Die Postulate der Quantenstatistik

Zu jeder Zeit t kann man die Wellenfunktion Ψ eines isolierten quantenmechanischen Systems als lineare Superposition seiner stationären Wellenfunktionen schreiben,

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n . \quad (7.1.1)$$

Hierbei bezeichnen wir mit ψ_n ein vollständiges Orthonormalsystem von Eigenfunktionen des Hamiltonoperators, und c_n sind (von der Zeit abhängige) komplexe Zahlen. Die Grösse $|c_n|^2$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass sich das System im Zustand ψ_n befindet.

In der statistischen Physik beschäftigt man sich immer mit Systemen, die mit ihrer Umgebung wechselwirken. Wir können daher nur das kombinierte System (bei dem wir die Umgebung mit in die Betrachtung einschliessen) als isoliert ansehen. Die Wellenfunktion des Gesamtsystems wird dann von den Koordinaten des betrachteten Systems, aber auch von den Koordinaten der Umgebung abhängen. Falls die ψ_n ein vollständiges Orthonormalbasis für unser System definieren, dann kann der Zustandsvektor Ψ des Gesamtsystems immer noch formal wie in (1.3.11) geschrieben werden; die Koeffizienten c_n sind dann aber keine komplexe Zahlen, sondern beschreiben (zeit-abhängige) Wellenfunktionen der Umgebungsvariablen.

Sei nun \mathcal{O} ein Operator, der einer Observablen unseres Systems entspricht. Dann ist der Erwartungswert von \mathcal{O} in dem Zustand Ψ durch

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{\langle \Psi | \mathcal{O} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\sum_{n,m} \langle c_n, c_m \rangle \langle \psi_n | \mathcal{O} | \psi_m \rangle}{\sum_n \langle c_n, c_n \rangle} \quad (7.1.2)$$

gegeben. Hierbei haben wir benützt, dass $\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm}$. Weiterhin beschreibt $\langle c_n, c_m \rangle$ das Skalarprodukt der n ten und m ten Wellenfunktion der Umgebung; diese Grösse ist in der Regel zeit-abhängig. Der Nenner ist hingegen zeit-unabhängig, da der Hamiltonoperator des Gesamtsystems selbst-adjungiert ist.

Eine typische Messung findet nicht instantan statt, sondern misst einen über die Zeit gemittelten Wert. Die tatsächlich messbare Grösse ist daher

$$\overline{\langle \mathcal{O} \rangle} = \frac{\overline{\langle \Psi | \mathcal{O} | \Psi \rangle}}{\overline{\langle \Psi | \Psi \rangle}} = \frac{\sum_{n,m} \overline{\langle c_n, c_m \rangle} \langle \psi_n | \mathcal{O} | \psi_m \rangle}{\sum_n \overline{\langle c_n, c_n \rangle}} , \quad (7.1.3)$$

wobei $\overline{\langle c_n, c_n \rangle}$ den Mittelwert von $\langle c_n, c_n \rangle$ über ein Zeitintervall beschreibt. Das Zeitintervall ist dabei so gewählt, dass es kurz relativ zu der Zeitskala ist, auf die sich der Wert

von \mathcal{O} merklich ändert; es ist hingegen deutlich länger als eine typische molekulare Zeit (zum Beispiel die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen der mikroskopischen Teilchen). Im Nenner ist diese Mittelung überflüssig, da (nach dem, was wir oben gesagt haben) $\sum_n \langle c_n, c_n \rangle$ zeitlich konstant ist.

Die Postulate der Quantenstatistik betreffen die Koeffizienten $\overline{\langle c_n, c_m \rangle}$ falls \mathcal{O} eine makroskopische Observable eines makroskopischen Systems im thermischen Gleichgewicht ist. Wir wollen weiterhin annehmen, dass dieses makroskopische System nur schwach mit seiner Umgebung wechselwirkt, so dass seine Energie ungefähr konstant ist. Das System bestehe aus N Teilchen, die sich in einem Volumen V befinden. Die Energie des Systems liege zwischen E und $E + \Delta$, wobei $\Delta \ll E$. Der Hamiltonoperator des Systems sei H , und das vollständige Orthonormalsystem hat Energieeigenwerte

$$H \psi_n = E_n \psi_n . \quad (7.1.4)$$

Dann sind die beiden Postulate der Quantenstatistik:

(1) **Gleichwahrscheinlichkeit:** Das gemittelte innere Produkt von c_n ist

$$\overline{\langle c_n | c_n \rangle} = \begin{cases} 1 & \text{falls } E < E_n < E + \Delta \\ 0 & \text{andernfalls.} \end{cases} \quad (7.1.5)$$

(2) **Zufallsphasen:** Falls $n \neq m$ dann gilt

$$\overline{\langle c_n | c_m \rangle} = 0 \quad (m \neq n) . \quad (7.1.6)$$

Diese Postulate implizieren, dass wir die Wellenfunktion des Systems *effektiv* als

$$\Psi = \sum_n b_n \psi_n \quad (7.1.7)$$

ansetzen können, wobei

$$|b_n|^2 = \begin{cases} 1 & \text{falls } E < E_n < E + \Delta \\ 0 & \text{andernfalls.} \end{cases} \quad (7.1.8)$$

und wobei die Phasen von b_n **Zufallszahlen** sind. Auf diese Weise wird der Einfluss der Umgebung in einer gemittelten Weise in Betracht gezogen. Der (zeit-gemittelte) Erwartungswert — im folgenden lassen wir für die makroskopischen Größen den Überstrich weg — ist dann

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{\sum_n |b_n|^2 \langle \psi_n | \mathcal{O} | \psi_n \rangle}{\sum_n |b_n|^2} . \quad (7.1.9)$$

Man sollte betonen, dass die Voraussetzung dafür, dass (7.1.7) und (7.1.8) gelten, ist, dass das System tatsächlich mit der Umgebung wechselwirkt. Falls dies nicht der Fall ist, ist das Postulat der Zufallsphasen nicht richtig. Dieses Postulat drückt nämlich aus, dass es keine Interferenzen zwischen den verschiedenen Zuständen ψ_n gibt.

Das Postulat impliziert daher, dass der Zustand des Systems im Gleichgewicht durch eine **inkohärente** Superposition von Eigenzuständen beschrieben werden kann. Man kann sich jeden möglich Zustand ψ_n (mit $E < E_n < E + \Delta$) als einen möglichen Repräsentanten des Systems vorstellen. Da diese Repräsentanten nicht miteinander interferieren, kann man diese verschiedenen Zustände separat betrachten. Dies ist die quantenmechanische Verallgemeinerung des Gibb'schen Ensembles. Im obigen haben wir speziell das *mikrokanonische Ensemble* betrachtet.

Wie wir im folgenden sehen werden, beschreiben diese Postulate erfolgreich quantenmechanische Systeme, die in Wechselwirkung mit ihrer Umgebung stehen. Im Prinzip sollte es jedoch möglich sein, sie aus einer mikroskopischen quantenmechanischen Beschreibung abzuleiten; das ist bislang noch nicht befriedigend gelungen.

7.2 Dichtematrix

Wie wir gerade gesehen haben wird ein Ensemble durch eine inkohärente Superposition von Zuständen beschrieben. Für die physikalisch messbaren Grössen (siehe z.B. (7.1.9)) sind dabei aber nur die $|b_n|^2$ relevant; es sollte daher möglich sein, das Ensemble so zu beschreiben, dass die Zufallsphasen niemals auftauchen. Das ist das, was die sogenannte 'Dichtematrix' leistet.

Jeder Operator ist eindeutig durch seine Matrixelemente bezüglich irgendeines vollständigen Satzes von orthonormierten Zuständen beschrieben. Zum Beispiel können die Matrixelemente bezüglich irgendeines anderen Satzes von Zuständen dann durch die üblichen Transformationsregeln bestimmt werden. Wir definieren die Dichtematrix durch ihre Matrixelemente bezüglich ψ_n als

$$\rho_{mn} \equiv \langle \psi_n | \rho | \psi_m \rangle = \delta_{mn} |b_n|^2 . \quad (7.2.1)$$

Bezüglich dieser Basis ist also ρ eine diagonale Matrix, aber natürlich hängt diese Eigenschaft von der gewählten Basis ab. Wie wir gerade erklärt haben, definieren diese Gleichungen daher einen Operator, den wir den Dichteoperator ρ nennen. Ausgedrückt durch die Dichtmatrix können wir nun (7.1.9) als

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{\sum_n \langle \psi_n | \mathcal{O} \rho | \psi_n \rangle}{\sum_n \langle \psi_n | \rho | \psi_n \rangle} = \frac{\text{Sp} (\mathcal{O} \rho)}{\text{Sp} (\rho)} \quad (7.2.2)$$

schreiben. Hierbei bezeichnet $\text{Sp } A$ die Spur des Operators A , also die Summe aller diagonalen Matrixelemente von A bezüglich einer Orthonormalbasis. Eine wichtige (und elementare) Eigenschaft der Spur, die aus der Linearen Algebra bekannt ist, ist

$$\text{Sp} (AB) = \text{Sp} (BA) . \quad (7.2.3)$$

Insbesondere folgt daraus, dass die Spur nicht von der Wahl der Basis (bezüglich derer die Matrixelemente berechnet wurden) abhängt: sei $\text{Sp } A$ die Spur in einer Basis, und bezeichne mit S die invertierbare Abbildung, die den Übergang zu einer anderen Basis beschreibt. In der neuen Basis ist dann die Spur

$$\text{Sp} (S A S^{-1}) = \text{Sp} (A S^{-1} S) = \text{Sp} (A) . \quad (7.2.4)$$

Es folgt also, dass die Spur nicht von der gewählten Basis abhängt.

Die Einführung der Dichtematrix ist zunächst nur eine bequeme Notation; sie hat keine direkte physikalische Bedeutung. Der Vorteil der Beschreibung durch die Dichtematrix liegt hauptsächlich darin, dass man mit ihrer Hilfe die Messgrößen (7.2.2) in einer Weise schreiben kann, die manifesterweise nicht von der Basiswahl abhängt. Die Dichtematrix enthält alle Information über das Ensemble. Sie ist zeit-unabhängig, falls sie mit dem Hamiltonoperator vertauscht, da (wie man leicht nachrechnet)

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho] . \quad (7.2.5)$$

Formal können wir den Dichteoperator ρ durch Projektoren definieren, nämlich als

$$\rho = \sum_n |\psi_n\rangle |b_n|^2 \langle \psi_n| . \quad (7.2.6)$$

In der Tat rechnet man leicht nach, dass dieser Operator die richtigen Matrixelemente besitzt,

$$\rho_{mn} = \langle \psi_n | \rho | \psi_m \rangle = \sum_l \langle \psi_n | \psi_l \rangle |b_l|^2 \langle \psi_l | \psi_m \rangle = \sum_l \delta_{ln} |b_l|^2 \delta_{lm} = \delta_{mn} |b_n|^2 . \quad (7.2.7)$$

Wir können auch den Mittelungsprozess (der den Effekt der Umgebung beschrieben hat) direkt in der Sprache der Dichtematrix formulieren. Dazu beobachten wir, dass der Erwartungswert eines Operators \mathcal{O} bezüglich irgendeiner Wellenfunktion Ψ immer als

$$\frac{\langle \Psi | \mathcal{O} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\sum_{nm} R_{nm} \mathcal{O}_{mn}}{\sum_n R_{nn}} = \frac{\text{Sp} (R \mathcal{O})}{\text{Sp} (R)} \quad (7.2.8)$$

geschrieben werden kann, wobei Ψ von der Form (7.1.1) ist, und

$$R_{nm} = \langle c_n | c_m \rangle = \langle \psi_m | R | \psi_n \rangle , \quad (7.2.9)$$

wobei die letzte Gleichung den Operator R (wie oben) definiert. [Hierbei bezeichnet $\mathcal{O}_{mn} = \langle \psi_n | \mathcal{O} | \psi_m \rangle$ das Matrixelement von \mathcal{O} .] Im allgemeinen hängt R von der Zeit ab, aber $\text{Sp} (R)$ ist immer zeit-unabhängig, da

$$\frac{d}{dt} \text{Sp} (R) = -\frac{i}{\hbar} \text{Sp} ([H, R]) = -\frac{i}{\hbar} \left(\text{Sp} (H R) - \text{Sp} (R H) \right) = 0 , \quad (7.2.10)$$

wobei wir wiederum die Bewegungsgleichung im Heisenbergbild benützt haben. Der Dichteoperator ist dann einfach das Zeitmittel von R ,

$$\rho = \overline{R} . \quad (7.2.11)$$

7.3 Die Ensembles der Quantenstatistik

Bisher haben wir das **mikrokanonische Ensemble** behandelt. Bezüglich einer Eigenbasis des Hamiltonoperators hat dann die Dichtematrix diagonale Form

$$\rho_{mn} = \delta_{mn} |b_n|^2, \quad (7.3.1)$$

wobei

$$|b_n|^2 = \begin{cases} 1 & \text{falls } E < E_n < E + \Delta \\ 0 & \text{andernfalls.} \end{cases} \quad (7.3.2)$$

Hierbei sind die E_n die Eigenwerte des Hamiltonoperators in der Eigenbasis ψ_n . Der Dichteoperator ist daher einfach

$$\rho = \sum_{E < E_n < E + \Delta} |\psi_n\rangle \langle \psi_n|. \quad (7.3.3)$$

Die Spur von ρ ist dann einfach gleich

$$\text{Sp } \rho = \sum_n \rho_{nn} = \Gamma(E), \quad (7.3.4)$$

wobei $\Gamma(E)$ die Anzahl der Zustände ist, deren Energie zwischen E und $E + \Delta$ liegt.

Für makroskopische Systeme ist das Spektrum $\{E_n\}$ fast ein Kontinuum. Falls $\Delta \ll E$ können wir daher

$$\Gamma(E) = \omega(E) \Delta \quad (7.3.5)$$

schreiben, wobei $\omega(E)$ die Dichte der Zustände bei Energie E beschreibt. Der Zusammenhang zur Thermodynamik wird wie in der klassischen statistischen Physik durch

$$S(E, V) = k \log \Gamma(E) \quad (7.3.6)$$

hergestellt, wobei k die Boltzmann Konstante ist.

7.3.1 Das kanonische Ensemble

Falls das Ensemble im thermischen Gleichgewicht mit einem grösseren System steht, ist es angemessen, statt dem mikrokanonischen Ensemble, das **kanonische Ensemble** zu betrachten. Dieses kann, wie in der klassischen statistischen Physik, aus dem mikrokanonischen Ensemble des kombinierten Systems berechnet werden. Man zeigt leicht, dass die Dichtematrix im kanonischen System gerade durch

$$\rho_{mn} = \delta_{mn} e^{-\beta E_n} \quad (7.3.7)$$

gegeben ist, wobei

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad (7.3.8)$$

mit T der Temperatur. Dieses Resultat besagt einfach: bei Temperatur T ist die relative Wahrscheinlichkeit, dass das System in einem Zustand mit Energie E_n ist, gerade $e^{-\beta E_n}$ — der **Boltzmann-Faktor**. Die Zustandssumme ist

$$Q_N(V, T) = \text{Sp } \rho = \sum_n e^{-\beta E_n} . \quad (7.3.9)$$

Hierbei läuft die Summe auf der rechten Seite über alle Zustände, d.h. Multiplizitäten im Energiespektrum werden berücksichtigt. Der Zusammenhang dieser Zustandssumme mit den Grössen der Thermodynamik ist wie in der klassischen statistischen Physik; insbesondere ist also

$$\log Q_N(V, T) = -\beta A(V, T) , \quad (7.3.10)$$

wobei $A(V, T)$ die Helmholtz freie Energie ist.

Wie zuvor können wir den Dichteoperator auch durch Projektoren ausdrücken

$$\rho = \sum_n |\psi_n\rangle e^{-\beta E_n} \langle \psi_n| = e^{-\beta H} \sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| , \quad (7.3.11)$$

wobei H der Hamiltonoperator ist. Da die Summe $\sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| = \mathbf{1}$ gerade der Identitätsoperator ist, folgt daher

$$\rho = e^{-\beta H} . \quad (7.3.12)$$

Die Zustandssumme kann daher als

$$Q_N(V, T) = \text{Sp } e^{-\beta H} \quad (7.3.13)$$

geschrieben werden, wobei die Spur nun über alle N -Teilchen Zustände genommen wird. Der mittlere Wert einer Observablen \mathcal{O} im kanonischen Ensemble ist schliesslich

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{\text{Sp } (\mathcal{O} e^{-\beta H})}{Q_N(V, T)} . \quad (7.3.14)$$

7.3.2 Das grosskanonische Ensemble

Im grosskanonischen Ensemble ist die Teilchenzahl nicht mehr vorgegeben, dafür das chemische Potential. Der Dichteoperator ist dann einfach

$$\rho = e^{-\beta(H-\mu N)} , \quad (7.3.15)$$

wobei H der Hamiltonoperator in der zweiten Quantisierung bezeichnet, und N der Zahloperator ist. Die grosskanonische Zustandssumme ist dann einfach

$$\mathcal{L}(z, V, T) = \text{Sp } \rho = \text{Sp } e^{-\beta(H-\mu N)} . \quad (7.3.16)$$

Der Zusammenhang dieser Zustandssumme mit den Grössen der Thermodynamik ist wie in der klassischen statistischen Physik.

7.4 Ideale Gase: das mikrokanonische Ensemble

Das einfachste System, das wir betrachten können, besteht aus N nicht-wechselwirkenden identischen Teilchen. In diesem Fall ist der Hamiltonoperator einfach

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \quad (7.4.1)$$

wobei \mathbf{p}_i der Impuls des i ten Teilchens ist. Weiterhin wollen wir annehmen, dass der Hamiltonoperator von der Position und dem Spin der Teilchen unabhängig ist. Im folgenden wollen wir den Fall betrachten, bei dem es sich bei den Teilchen um *Bosonen* oder um *Fermionen* handelt; wie wir oben erklärt haben, sind die Zustände identischer Bosonen immer total symmetrisch, während jene identischer Fermionen immer total anti-symmetrisch sind. Es ist ausserdem mathematisch interessant, den Fall des sogenannten **Boltzmann Systems** zu behandeln; bei dem Boltzmann System werden keine Symmetrie- bzw. Anti-symmetriebedingungen an die Zustände des N -Teilchensystems gestellt. Das Boltzmann System ist ein mathematisches Konstrukt, und es gibt bis anhin kein physikalisches System, das Boltzmann Statistik zeigt.

Wir wollen im folgenden das mikrokanonische Ensemble in den drei Fällen analysieren. Um alle unnötigen Komplikationen zu vermeiden, wollen wir annehmen, dass die Teilchen keinen Spin haben. Da die Teilchen nicht wechselwirken, sind die Energieeigenwerte des N -Teilchensystems einfach Summen der Einteilchenenergien

$$E_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}. \quad (7.4.2)$$

Wir wollen annehmen, dass das System in einem Kasten der Kantenlänge L eingeschlossen ist, und dass wir periodische Randbedingungen haben; dann sind die möglichen Impulse quantisiert

$$\mathbf{p} = \frac{2\pi\hbar}{L}\mathbf{m}, \quad \mathbf{m} = (m_1, m_2, m_3), \quad m_i \in \mathbb{Z}. \quad (7.4.3)$$

Das Volumen des Kastens ist $V = L^3$. Im Limes, in dem $V \rightarrow \infty$ nehmen dann die möglichen Werte von \mathbf{p} ein Kontinuum an. Die Summe über \mathbf{p} kann dann durch das Integral

$$\sum_{\mathbf{p}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\mathbf{p} \quad (7.4.4)$$

ersetzt werden.

Ein beliebiger Vielteilchenzustand kann durch seine Besetzungszahlen $\{n_{\mathbf{p}}\}$ charakterisiert werden, wobei $n_{\mathbf{p}}$ die Anzahl der Teilchen beschreibt, deren Impuls gerade \mathbf{p} ist. Die gesamte Energie und Teilchenzahl ist dann einfach

$$E = \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} E_{\mathbf{p}}, \quad N = \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}. \quad (7.4.5)$$

Für spinlose Bosonen bestimmen diese Zahlen den Zustand eindeutig; dabei kann $n_{\mathbf{p}} = 0, 1$ für Fermionen, wohingegen für Bosonen $n_{\mathbf{p}} = 0, 1, 2, \dots$. Für ein Boltzmann Gas kann $n_{\mathbf{p}}$ auch jede nicht-negative ganze Zahl sein; in diesem Fall spezifiziert aber die Angabe von $n_{\mathbf{p}}$ den Zustand noch nicht eindeutig, da die Wellenfunktion nicht völlig symmetrisiert oder antisymmetrisiert ist.

Im mikrokanonischen Ensemble tragen zu $\Gamma(E)$ jene Zustände bei, deren Gesamtenergie zwischen E und $E + \Delta$ liegt. Im Limes $V \rightarrow \infty$ bilden die möglichen Einteilchenenergien ein Kontinuum. Wir teilen das Spektrum von (7.4.2) in Gruppen von Eigenwerten, die g_1, g_2, \dots Eigenwerte enthalten. Jede solche Gruppe bildet eine ‘Zelle’ und hat eine mittlere Energie E_i . Die Besetzungszahl der i ten Zelle nennen wir n_i ; n_i ist gleich der Summe der Besetzungszahlen $n_{\mathbf{p}}$, wobei wir nur jene \mathbf{p} berücksichtigen, die in der i ten Gruppe liegen. Für hinreichend grosses V ist jedes g_i sehr gross, aber der genaue Wert ist für das Weitere unwichtig. Nun definieren wir

$$W\{n_i\} = \text{Anzahl der Zustände mit Besetzungszahlen } \{n_i\}. \quad (7.4.6)$$

Dann gilt

$$\Gamma(E) = \sum_{\{n_i\}} W\{n_i\}, \quad (7.4.7)$$

wobei die Summe sich über jene Besetzungszahlen erstreckt, für die

$$E = \sum_i n_i E_i, \quad N = \sum_i n_i. \quad (7.4.8)$$

Um $W\{n_i\}$ für Fermionen und Bosonen zu bestimmen, genügt es die Anzahl w_i zu bestimmen, mit der n_i Teilchen auf die i te Zelle (die g_i Energieeigenwerte hat) verteilt werden können; da das vertauschen von Teilchen aus verschiedenen Zellen nicht zu neuen Zuständen führt gilt also in diesem Fall

$$W\{n_i\} = \prod_i w_i \quad \text{Bosonen oder Fermionen.} \quad (7.4.9)$$

Für ein Boltzmann Gas gilt das jedoch nicht, und wir müssen direkt alle N Teilchen gemeinsam betrachten.

Bose Statistik: Für Bosonen kann jeder Einteilchenzustand mit beliebig vielen Teilchen besetzt werden. Falls die i te Zelle g_i Zustände besitzt, dann gibt es

$$w_i = \binom{n_i + g_i - 1}{n_i} = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \quad (7.4.10)$$

mögliche Arten, die Teilchen zu verteilen. Um dies zu sehen, beobachten wir, dass diese Anzahl gerade

$$w = \text{Koeffizient von } x^n \text{ in } \frac{1}{(1-x)^g} \quad (7.4.11)$$

ist. In der Tat gilt ja

$$\frac{1}{1-x} = \sum_{l=0}^{\infty} x^l ; \quad (7.4.12)$$

der Term mit x^l beschreibt die Konfiguration, wo l Teilchen in dem entsprechenden Zustand sind. Wenn wir das Produkt über g solche Terme nehmen, bekommen wir insgesamt die Erzeugendefunktion des obigen Problems. Der uns interessierende Term ist dann der Koeffizient von x^n . Um dies nun tatsächlich auszurechnen beobachten wir

$$\frac{1}{(1-x)^g} = \frac{1}{(g-1)!} \frac{d^{g-1}}{dx^{g-1}} \frac{1}{1-x} = \frac{1}{(g-1)!} \frac{d^{g-1}}{dx^{g-1}} \sum_{l=0}^{\infty} x^l . \quad (7.4.13)$$

Der Koeffizient von x^n kommt also von

$$\frac{1}{(g-1)!} \frac{d^{g-1}}{dx^{g-1}} x^{n+g-1} = \binom{n+g-1}{n} x^n . \quad (7.4.14)$$

Daher gilt

$$W\{n_i\} = \prod_i w_i = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!} \quad (\text{Bose}). \quad (7.4.15)$$

Fermi Statistik: Für Fermionen ist die Anzahl der Teilchen in jedem der g_i Zustände entweder 0 oder 1. Daher ist w_i gleich der Anzahl, mit der man aus g_i Körben n_i herausucht, also gleich

$$w_i = \binom{g_i}{n_i} = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} . \quad (7.4.16)$$

Entsprechend haben wir also

$$W\{n_i\} = \prod_i w_i = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (\text{Fermi}). \quad (7.4.17)$$

Boltzmann Statistik: Die N Teilchen werden zunächst in Zellen eingeteilt, wobei die i te Zelle n_i Teilchen hat; es gibt

$$\frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

verschiedene Arten, das zu tun. Innerhalb der i ten Zelle gibt es g_i verschiedene Zustände; es gibt also $g_i^{n_i}$ verschiedene Zustände, und insgesamt daher

$$N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} . \quad (7.4.18)$$

Da wir die N Teilchen nicht unterscheiden können, müssen wir schliesslich noch durch $N!$ dividieren, und erhalten damit

$$W\{n_i\} = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} . \quad (7.4.19)$$

Diese Formel legt einfach fest, was man genau unter ‘Boltzmann Statistik’ versteht; es gibt jedoch kein physikalisches System, das diese Statistik aufweist und diese Definition ist nur von mathematischer Bedeutung.

7.4.1 Entropie

Nach diesen Vorbemerkungen können wir nun die Entropie der idealen Gase berechnen. Die Entropie ist durch

$$S = k \log \Gamma(E) \quad (7.4.20)$$

definiert, wobei $\Gamma(E)$ wie oben erklärt (siehe (7.4.7) und (7.4.8)) definiert ist. Leider ist diese Rechnung relativ kompliziert. Wir machen daher den Ansatz, dass $\Gamma(E)$ sehr gut durch $W\{\bar{n}_i\}$ approximiert wird, wobei $\{\bar{n}_i\}$ der Satz der Besetzungszahlen ist, der $W\{n_i\}$ unter der Nebenbedingung (7.4.8) maximiert. In dieser Näherung ist die Entropie einfach

$$S = k \log W\{\bar{n}_i\} . \quad (7.4.21)$$

Um $\{\bar{n}_i\}$ zu finden, maximieren wir $W\{n_i\}$ unter der Nebenbedingung (7.4.8). Wir berechnen diese Grösse zunächst für den **Boltzmann Fall**.

Wir maximieren $\log W\{n_i\}$ unter der Nebenbedingungen (7.4.8) indem wir die Variationsrechnung für

$$H = \log W\{n_i\} - \beta \sum_i n_i E_i - \mu \sum_i n_i \quad (7.4.22)$$

durchführen, wobei β und μ Lagrange’sche Multiplikatoren sind. Unter Benützung der Stirling’sche Formel $\log n! \approx n \log n - n$ erhalten wir

$$\begin{aligned} H &= \sum_i n_i \log g_i - \sum_i \log n_i! - \beta \sum_i n_i E_i - \mu \sum_i n_i \quad (7.4.23) \\ &\approx \sum_i n_i \log g_i - \sum_i n_i (\log n_i - 1) - \beta \sum_i n_i E_i - \mu \sum_i n_i . \end{aligned}$$

Wir können nun die n_i als unabhängige Variablen auffassen, und finden damit

$$\log g_i - \log \bar{n}_i - \beta E_i - \mu = 0 , \quad (7.4.24)$$

also

$$\bar{n}_i = g_i z e^{-\beta E_i} \quad (\mathbf{Boltzmann}), \quad (7.4.25)$$

wobei z und β durch die Nebenbedingungen (7.4.8) festgelegt sind.

Im **Bose Fall** ist die Rechnung fast identisch: nun gilt statt (7.4.23)

$$\begin{aligned} H &= \sum_i \left(\log(n_i + g_i - 1)! - \log n_i! - \log(g_i - 1)! \right) - \beta \sum_i n_i E_i - \mu \sum_i n_i \\ &\approx \sum_i (n_i + g_i - 1) \log(n_i + g_i - 1) - \sum_i n_i \log n_i - \sum_i (g_i - 1) \log(g_i - 1) \\ &\quad - \beta \sum_i n_i E_i - \mu \sum_i n_i . \end{aligned}$$

Damit finden wir nach Ableiten nach n_i die Verteilung

$$\bar{n}_i = (\bar{n}_i + g_i - 1) z e^{-\beta E_i} \implies \bar{n}_i = \frac{g_i}{z^{-1} e^{\beta E_i} - 1} \quad (\text{Bose}). \quad (7.4.26)$$

Schliesslich gilt im **Fermion Fall**

$$\begin{aligned} H &= \sum_i \left(\log g_i! - \log n_i! - \log(g_i - n_i)! \right) - \beta \sum_i n_i E_i - \mu \sum_i n_i \\ &\approx \sum_i g_i \log g_i - \sum_i n_i \log n_i - \sum_i (g_i - n_i) \log(g_i - n_i) \\ &\quad - \beta \sum_i n_i E_i - \mu \sum_i n_i . \end{aligned}$$

Damit finden wir nach Ableiten nach n_i die Verteilung

$$\bar{n}_i = (g_i - \bar{n}_i) z e^{-\beta E_i} \implies \bar{n}_i = \frac{g_i - 1}{z^{-1} e^{\beta E_i} + 1} \quad (\text{Fermion}). \quad (7.4.27)$$

Für die wahrscheinlichste Verteilung der ursprünglichen Zustände finden wir also

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = \begin{cases} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta E_{\mathbf{p}}} \mp 1} & (\text{Bose bzw. Fermion}) \\ z e^{-\beta E_{\mathbf{p}}} & (\text{Boltzmann}). \end{cases} \quad (7.4.28)$$

wobei die Parameter z und β durch die Nebenbedingungen

$$\sum_{\mathbf{p}} \bar{n}_{\mathbf{p}} E_{\mathbf{p}} = E, \quad \sum_{\mathbf{p}} \bar{n}_{\mathbf{p}} = N \quad (7.4.29)$$

fixiert sind. Die erste Gleichung führt auf $\beta = \frac{1}{kT}$, und die zweite identifiziert μ mit der Fugizität.

Schliesslich berechnen wir die Entropie, indem wir die wahrscheinlichste Verteilung in (7.4.21) einsetzen. Unter Benützung von Stirling's Formel erhalten wir dann

$$\frac{S}{k} = \log W\{\bar{n}_i\} = \begin{cases} \sum_i \left[\bar{n}_i \log \left(1 + \frac{g_i}{\bar{n}_i} \right) + g_i \log \left(1 + \frac{\bar{n}_i}{g_i} \right) \right] & (\text{Bose}) \\ \sum_i \left[\bar{n}_i \log \left(\frac{g_i}{\bar{n}_i} - 1 \right) - g_i \log \left(1 - \frac{\bar{n}_i}{g_i} \right) \right] & (\text{Fermi}) \\ \sum_i \bar{n}_i \log \left(\frac{g_i}{\bar{n}_i} \right) & (\text{Boltzmann}), \end{cases} \quad (7.4.30)$$

wobei wir konstante Terme relativ zu g_i vernachlässigt haben (da alle g_i gross sind). Explizites Einsetzen von \bar{n}_i führt dann zu

$$\frac{S}{k} = \begin{cases} \sum_i g_i \left[\frac{\beta E_i - \log z}{z^{-1} e^{\beta E_i} - 1} - \log(1 - z e^{-\beta E_i}) \right] & \text{(Bose)} \\ \sum_i g_i \left[\frac{\beta E_i - \log z}{z^{-1} e^{\beta E_i} + 1} + \log(1 + z e^{-\beta E_i}) \right] & \text{(Fermi)} \\ z \sum_i g_i e^{-\beta E_i} (\beta E_i - \log z) & \text{(Boltzmann)}. \end{cases} \quad (7.4.31)$$

7.5 Ideale Gase: das kanonische und grosskanonische Ensemble

Die Zustandssumme für ideale Gase ist

$$\mathcal{Q}_N(V, T) = \sum_{\{n_{\mathbf{p}}\}} e^{-\beta E\{n_{\mathbf{p}}\}}, \quad (7.5.1)$$

wobei

$$E\{n_{\mathbf{p}}\} = \sum_{\mathbf{p}} E_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}, \quad (7.5.2)$$

und die Besetzungszahlen durch die Nebenbedingung

$$\sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} = N \quad (7.5.3)$$

eingeschränkt sind. Für ein Bose oder Boltzmann Gas sind die Besetzungszahlen $n_{\mathbf{p}} = 0, 1, 2, \dots$, wohingegen wir für ein Fermigas lediglich $n_{\mathbf{p}} = 0, 1$ haben. Die Anzahl der Zustände, die zu einer vorgegebenen Besetzungszahl gehören sind (wie schon zuvor diskutiert)

$$g\{n_{\mathbf{p}}\} = \begin{cases} 1 & \text{(Bose oder Fermi)} \\ \prod_{\mathbf{p}} \frac{1}{n_{\mathbf{p}}!} & \text{(Boltzmann)}. \end{cases} \quad (7.5.4)$$

Für das Boltzmann Gas kann man die Zustandssumme $\mathcal{Q}_N(V, T)$ direkt berechnen und man findet

$$\frac{1}{N} \log \mathcal{Q}_N = \log \left[\frac{V}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (7.5.5)$$

Im Bose und Fermi Fall kann man die Zustandssumme nicht so einfach berechnen; stattdessen ist die grosskanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(z, V, T) &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N \mathcal{Q}_N(V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\sum n_{\mathbf{p}}=N} z^N e^{-\beta \sum E_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\sum n_{\mathbf{p}}=N} \prod_{\mathbf{p}} (z e^{-\beta E_{\mathbf{p}}})^{n_{\mathbf{p}}}, \end{aligned} \quad (7.5.6)$$

wobei z die Fugizität bezeichnet. Nun beobachtet man, dass diese Doppelsumme gerade dazu äquivalent ist, jedes $n_{\mathbf{p}}$ individuell aufzusummieren. Daher erhält man also

$$\mathcal{L}(z, V, T) = \prod_{\mathbf{p}} \left[\sum_n (ze^{-\beta E_{\mathbf{p}}})^n \right]. \quad (7.5.7)$$

Im Bose-Fall erhält man einfach eine geometrische Reihe, wohingegen für Fermionen nur $n = 0$ und $n = 1$ beitragen; damit findet man leicht

$$\mathcal{L}(z, V, T) = \begin{cases} \prod_{\mathbf{p}} \frac{1}{1 - ze^{-\beta E_{\mathbf{p}}}} & \text{(Bose)} \\ \prod_{\mathbf{p}} (1 + ze^{-\beta E_{\mathbf{p}}}) & \text{(Fermi)} \end{cases} \quad (7.5.8)$$

Die Zustandsgleichungen sind daher

$$\frac{PV}{kT} = \log \mathcal{L}(z, V, T) = \begin{cases} - \sum_{\mathbf{p}} \log(1 - ze^{-\beta E_{\mathbf{p}}}) & \text{(Bose)} \\ \sum_{\mathbf{p}} \log(1 + ze^{-\beta E_{\mathbf{p}}}) & \text{(Fermi)}, \end{cases} \quad (7.5.9)$$

wobei man die Fugizität z durch die Gleichung

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{L}(z, V, T) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{p}} \frac{ze^{-\beta E_{\mathbf{p}}}}{1 - ze^{-\beta E_{\mathbf{p}}}} & \text{(Bose)} \\ \sum_{\mathbf{p}} \frac{ze^{-\beta E_{\mathbf{p}}}}{1 + ze^{-\beta E_{\mathbf{p}}}} & \text{(Fermi)} \end{cases} \quad (7.5.10)$$

bestimmt. Die durchschnittliche Besetzungszahl ist

$$\langle n_{\mathbf{p}} \rangle = \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{\sum n_{\mathbf{p}}=N} n_{\mathbf{p}} e^{-\beta \sum n_{\mathbf{p}} E_{\mathbf{p}}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E_{\mathbf{p}}} \log \mathcal{L} \quad (7.5.11)$$

$$= \frac{ze^{-\beta E_{\mathbf{p}}}}{1 \mp ze^{-\beta E_{\mathbf{p}}}} \quad \text{(Bose bzw. Fermi)}, \quad (7.5.12)$$

was natürlich mit (7.4.28) übereinstimmt. Ausserdem erkennen wir, dass (7.5.10) gerade

$$N = \sum_{\mathbf{p}} \langle n_{\mathbf{p}} \rangle \quad (7.5.13)$$

bedeutet. Diese Resultate stimmen natürlich mit jenen, die aus der Analyse des mikrokanonischen Ensembles gewonnen wurden, überein.

7.6 Das ideale Bose Gas und Bose-Einstein Kondensation

Wir betrachten jetzt den Limes $V \rightarrow \infty$, in dem wir die Summe über \mathbf{p} durch ein Integral ersetzen. Da N eine positive Zahl ist, muss die Fugizität z in (7.5.10) positiv sein. Weiterhin beobachten wir, dass alle Summanden in der Summe in (7.5.10) (und (7.5.9)) für $0 \leq z < 1$ endlich sind, dass aber für $z \rightarrow 1$ der Term mit $\mathbf{p} = 0$ in beiden Fällen divergiert. Der Beitrag, der von $\mathbf{p} = 0$ kommt, kann daher so gross sein wie die gesamte Summe; wir müssen diesen Term daher separat betrachten. Also erhalten wir

$$\frac{P}{kT} = -\frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp p^2 \log\left(1 - ze^{-\frac{\beta p^2}{2m}}\right) - \frac{1}{V} \log(1 - z) \quad (7.6.1)$$

und

$$\frac{N}{V} = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{z^{-1}e^{\frac{\beta p^2}{2m}} - 1} + \frac{1}{V} \frac{z}{1 - z} \quad (7.6.2)$$

$$= \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1 - z} . \quad (7.6.3)$$

Hierbei ist

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}} \quad (7.6.4)$$

die thermische Wellenlänge und die Funktion $g_n(z)$ ist durch die Potenzreihe

$$g_n(z) \equiv \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^n} \quad (7.6.5)$$

definiert. Die Funktion $g_{3/2}$ ist stetig, positiv, monoton anwachsend und beschränkt für $0 \leq z \leq 1$. Für kleine z hat sie die Potenzreihenentwicklung

$$g_{3/2}(z) = z + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} + \dots . \quad (7.6.6)$$

Bei $z = 1$ divergiert die Ableitung von $g_{3/2}(z)$, aber

$$g_{3/2}(1) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{3/2}} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612.. , \quad (7.6.7)$$

wobei $\zeta(s)$ die Riemannsche Zetafunktion ist. Es folgt daher, dass für $0 \leq z \leq 1$

$$0 \leq g_{3/2}(z) \leq 2.612.. . \quad (7.6.8)$$

Da $\langle n_0 \rangle = \frac{z}{1-z}$ schreiben wir nun (7.6.2) als

$$\lambda^3 \frac{\langle n_0 \rangle}{V} = \frac{\lambda^3 N}{V} - g_{3/2}(z) . \quad (7.6.9)$$

Es folgt daher, dass

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{V} > 0 \quad \text{falls} \quad \frac{\lambda^3 N}{V} > g_{3/2}(1) . \quad (7.6.10)$$

Falls das der Fall ist, ist also die Besetzungszahldichte des Zustandes mit $\mathbf{p} = 0$ endlich, d.h. ein endlicher Teil aller Teilchen befinden sich in diesem Zustand. Dieses Phänomen wird Bose-Einstein Kondensation genannt. Die Bedingung (7.6.10) definiert eine Untermenge des thermodynamischen $P - V - T$ Raumes eines idealen Bose Gases; es beschreibt die Region, in der Bose-Einstein Kondensation stattgefunden hat. Für ein vorgegebenes Volumen definiert diese Ungleichung eine kritische Temperatur T_c durch

$$\lambda_c^3 = v g_{3/2}(1) , \quad (7.6.11)$$

also

$$kT_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m(v g_{3/2}(1))^{2/3}} . \quad (7.6.12)$$

Bei dieser Temperatur ist die thermische Wellenlänge von derselben Grössenordnung wie der durchschnittliche Teilchenabstand.

In den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts ist es gelungen, Bose-Einstein Kondensation direkt experimentell nachzuweisen; dafür wurde der Nobelpreis 2001 an Cornell, Wieman (Boulder) und Ketterle (MIT) vergeben.

8 Pfadintegral Beschreibung

Zum Abschluss der Vorlesung wollen wir noch eine ein wenig andere Formulierung der Quantenmechanik beschreiben, jene durch die sogenannten Pfadintegrale.

8.1 Der Phasenraum und die kanonische Quantisierung

Wir können ein klassisches System im Phasenraum beschreiben, wo die Koordinaten die verallgemeinerten Ortskoordinaten q^i und Impulskoordinaten p_j sind. Die Observablen des Systems können durch Funktionen auf dem Phasenraum beschrieben werden. Dieser Funktionenraum hat eine Poissonstruktur, die durch die Poissonklammern

$$\{F, G\} = \sum_i \frac{\partial F}{\partial q^i} \frac{\partial G}{\partial p_i} - \frac{\partial G}{\partial q^i} \frac{\partial F}{\partial p_i} \quad (8.1.1)$$

gegeben ist. Insbesondere gilt

$$\{q^i, p_j\} = \delta_j^i . \quad (8.1.2)$$

Die Zeitentwicklung wird im Phasenraum durch die Differentialgleichung

$$\dot{F} = \{F, H\} + \frac{\partial F}{\partial t} \quad (8.1.3)$$

beschreiben, wobei H die Hamiltonfunktion ist. Zum Beispiel ist also

$$\dot{q}^i = \{q^i, H\} = \frac{\partial H}{\partial p_i} , \quad \dot{p}_i = \{p_i, H\} = -\frac{\partial H}{\partial q^i} . \quad (8.1.4)$$

In der kanonischen Quantisierung ersetzen wir nun die klassische Observable F durch den hermiteschen Operator \hat{F} , wobei die Poissonklammer gerade durch den Kommutator ersetzt wird

$$[\hat{F}, \hat{G}] = i\hbar\{F, G\} . \quad (8.1.5)$$

Insbesondere erhalten wir also die Zeitentwicklung

$$\frac{d}{dt}\hat{F} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{F}] + \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} . \quad (8.1.6)$$

Das ist gerade die Zeitentwicklungsformel im Heisenberg Bild (siehe QMI).

In vielen Situationen interessiert uns die Zeitentwicklung von Erwartungswerten, also $\langle\psi|O(t)|\psi\rangle$ (wir lassen von nun an die Hüte wieder weg!). Diese können wir natürlich ebenso gut im Schrödingerbild berechnen, also durch

$$\langle\psi|O(t)|\psi\rangle = \langle\psi_s(t)|O|\psi_s(t)\rangle \quad (8.1.7)$$

wobei $|\psi_s(t)\rangle$ der Zustand im Schrödingerbild ist. Seine Zeitentwicklung wird durch die Schrödingergleichung beschrieben

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi_s(t)\rangle = H|\psi_s(t)\rangle . \quad (8.1.8)$$

Falls der Hamiltonoperator nicht von der Zeit abhängt, ist die Lösung dieser Differentialgleichung einfach

$$|\psi_s(t)\rangle = e^{-itH/\hbar}|\psi_s(0)\rangle . \quad (8.1.9)$$

In der Koordinatenbeschreibung (Wellenmechanik) gilt also

$$\psi_s(t, q) \equiv \langle q|\psi_s(t)\rangle = \int dq_0 \langle q|e^{-itH/\hbar}|q_0\rangle \langle q_0|\psi_s(0)\rangle = \int dq_0 K(t, q, q_0) \psi_s(0, q_0) , \quad (8.1.10)$$

wobei wir die Vollständigkeitsrelation

$$\mathbf{1} = \int dq_0 |q_0\rangle \langle q_0| \quad (8.1.11)$$

benützt haben und als Integrkern den Zeitentwicklungskern

$$K(t, q, q_0) = \langle q|e^{-itH/\hbar}|q_0\rangle \quad (8.1.12)$$

eingeführt haben. Diese Grösse wird in der Pfadintegralbeschreibung der Quantenmechanik eine wichtige Rolle spielen. Sie beschreibt gerade die Wahrscheinlichkeitsamplitude für das Teilchen von q_0 zur Zeit 0 nach q zur Zeit t zu propagieren.

Der Zeitentwicklungskern erfüllt die (zeit-abhängige) Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} K(t, q, q_0) = H K(t, q, q_0) , \quad (8.1.13)$$

wobei H auf q wirkt. Weiterhin ist er durch seine Anfangsbedingung

$$\lim_{t \rightarrow 0} K(t, q, q_0) = \delta(q - q_0) \quad (8.1.14)$$

charakterisiert. Für ein freies Teilchen in einer Dimension mit Hamiltonoperator

$$H_0 = \frac{1}{2m} p^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (8.1.15)$$

ist die durch (8.1.13) und (8.1.14) eindeutig bestimmte Lösung einfach

$$K_0(t, q, q_0) = \langle q|e^{-itH_0/\hbar}|q_0\rangle = \left(\frac{m}{2\pi i\hbar t}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(im \frac{(q - q_0)^2}{2\hbar t}\right) . \quad (8.1.16)$$

[Zum Beispiel kann man das durch Einsetzen einer vollständigen Impulsbasis berechnen; dann findet man nämlich

$$\begin{aligned} \langle q|e^{-itH_0/\hbar}|q_0\rangle &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp \langle q|p\rangle \langle p|e^{-itH_0/\hbar}|q_0\rangle \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp e^{-iqp/\hbar} e^{-itp^2/2m\hbar} e^{ipq_0/\hbar} \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \exp\left(im \frac{(q - q_0)^2}{2\hbar t}\right) \int dp \exp\left[-\frac{it}{2m\hbar} \left(p + \frac{m(q - q_0)}{t}\right)^2\right] , \end{aligned}$$

was nach Ausführen des Gausschen Integrals gerade die obige Antwort ergibt.]

8.2 Feynman-Kac Formel

Nach diesen Vorbemerkungen wollen wir nun die Pfadintegraldarstellung des Zeitentwicklungsintegralkerns beschreiben. Im Kontext der Quantenmechanik wurde diese Darstellung von Richard Feynman entwickelt; die zu Grunde liegende Formel war schon zuvor im Kontext der statistischen Physik von Marc Kac gefunden worden.

Der Ausgangspunkt ist die sogenannte Produktformel von Trotter. In ihrer einfachsten Form (in der sie bereits von Lie bewiesen wurde), sagt sie, dass

$$e^{A+B} = \lim_{n \rightarrow \infty} (e^{A/n} e^{B/n})^n . \quad (8.2.1)$$

Zum Beweis definieren wir

$$S_n = \exp \left[\frac{(A+B)}{n} \right] , \quad T_n = \exp \left[\frac{A}{n} \right] \exp \left[\frac{B}{n} \right] . \quad (8.2.2)$$

Dann berechnen wir

$$\begin{aligned} \|e^{A+B} - (e^{A/n} e^{B/n})^n\| &= \|S_n^n - T_n^n\| \\ &= \|S_n^{n-1}(S_n - T_n) + S_n^{n-2}(S_n - T_n)T_n + \dots + (S_n - T_n)T_n^{n-1}\| . \end{aligned} \quad (8.2.3)$$

Da die Norm eines Produktes immer kleiner (oder gleich) der Produkte der Normen ist gilt (nach Anwenden der Dreiecksungleichung, $\|X+Y\| \leq \|X\| + \|Y\|$)

$$\|\exp(X)\| \leq \exp(\|X\|) . \quad (8.2.4)$$

Nochmaliges Anwenden der Dreiecksungleichung führt dann zu

$$\|S_n\| \leq e^{(\|A\|+\|B\|)/n} \equiv a^{1/n} , \quad \|T_n\| \leq e^{(\|A\|+\|B\|)/n} \equiv a^{1/n} . \quad (8.2.5)$$

Einsetzen in (8.2.3) (nach Anwenden der Dreiecksungleichung) ergibt dann

$$\|S_n^n - T_n^n\| \leq n a^{(n-1)/n} \|S_n - T_n\| . \quad (8.2.6)$$

Schliesslich folgt aus der Baker-Campbell-Hausdorff Formel, dass

$$S_n - T_n = -\frac{[A, B]}{2n^2} + \mathcal{O}(n^{-3}) , \quad (8.2.7)$$

und die obige Produktformel folgt.

In der obigen Analyse haben wir angenommen, dass die Operatoren A und B beschränkt sind; für unbeschränkte selbst-adjungierte Operatoren (so wie sie typischerweise in der Quantenmechanik auftreten) gilt

$$e^{-it(A+B)} = \lim_{n \rightarrow \infty} (e^{-itA/n} e^{-itB/n})^n \quad (8.2.8)$$

wobei der Limes in der sogenannten starken Topologie gilt, d.h. auf allen Zuständen im Schnitt der Definitionsbereiche von A und B .

Mit diesen Vorbemerkungen sind wir nun in der Position, die Pfadintegraldarstellung abzuleiten. Wir nehmen nun an, dass der Hamiltonoperator von der Form

$$H = H_0 + V(q) \quad (8.2.9)$$

ist, wobei H_0 der Hamiltonoperator des freien Teilchens ist, und $V(q)$ das Potential beschreibt. Dann setzen wir die Produktformel (8.2.1) (mit $A = H_0/\hbar$ und $B = V/\hbar$) in die Formel für den Zeitentwicklungskern ein

$$\begin{aligned} K(t, q, q_0) &= \langle q | e^{-itH/\hbar} | q_0 \rangle \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \langle q | (e^{-itH_0/\hbar n} e^{-itV/\hbar n})^n | q_0 \rangle \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \int dq_1 \cdots dq_{n-1} \prod_{j=0}^{j=n-1} \langle q_{j+1} | e^{-itH_0/\hbar n} e^{-itV/\hbar n} | q_j \rangle, \end{aligned} \quad (8.2.10)$$

wobei $q \equiv q_n$ und wir nach jeder Anwendung des Exponentialis eine Zerlegung der Eins,

$$\mathbf{1} = \int dq_j |q_j\rangle \langle q_j| \quad (8.2.11)$$

eingesetzt haben. Da das Potential in der Ortsdarstellung diagonal wirkt, gilt nun

$$\langle q_{j+1} | e^{-itH_0/\hbar n} e^{-itV/\hbar n} | q_j \rangle = e^{-itV(q_j)/\hbar n} \langle q_{j+1} | e^{-itH_0/\hbar n} | q_j \rangle. \quad (8.2.12)$$

Nun können wir den Zeitentwicklungskern des freien Teilchens (8.1.16) einsetzen und erhalten mit $t/n = \epsilon$

$$\langle q_{j+1} | e^{-itH_0/\hbar n} e^{-itV/\hbar n} | q_j \rangle = \left(\frac{mn}{2\pi i \hbar t} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[\frac{i\epsilon}{\hbar} \left(\frac{m}{2} \left(\frac{q_{j+1} - q_j}{\epsilon} \right)^2 - V(q_j) \right) \right]. \quad (8.2.13)$$

Damit erhalten wir für den gesamten Zeitentwicklungskern die **Feynman-Kac Formel**

$$K(t, q, q_0) = \lim_{n \rightarrow \infty} \int dq_1 \cdots dq_{n-1} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \epsilon} \right)^{\frac{n}{2}} \exp \left[\frac{i\epsilon}{\hbar} \sum_{j=0}^{n-1} \left(\frac{m}{2} \left(\frac{q_{j+1} - q_j}{\epsilon} \right)^2 - V(q_j) \right) \right]. \quad (8.2.14)$$

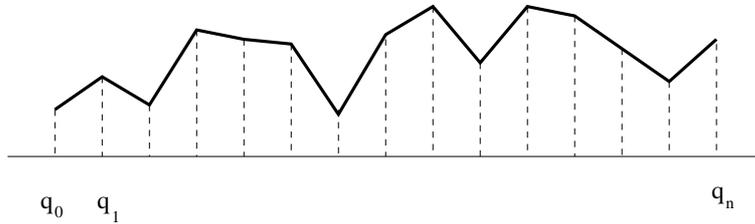


Abbildung 16: Interpretation als Pfadintegral.

8.2.1 Die Interpretation als Pfadintegral

Das interessante an dieser Formel ist, dass sie eine Interpretation als Pfadintegral zulässt. Um das zu verstehen, stellen wir uns vor, dass die Punkte $q = q_0, q_1, \dots, q_n$ durch gerade Linien miteinander verbunden sind, so dass wir eine stückweise lineare Funktion erhalten (siehe Abbildung 16). Wir teilen das Zeitintervall t in n Teilintervalle der Länge $\epsilon = t/n$ und identifizieren $q_k \equiv q(s = k\epsilon)$. Der Exponent von (8.2.14) kann dann als Riemannsche Summe interpretiert werden, die im Limes $\epsilon \rightarrow 0$ gerade zum Integral

$$\epsilon \sum_{j=0}^{n-1} \left(\frac{m}{2} \left(\frac{q_{j+1} - q_j}{\epsilon} \right)^2 - V(q_j) \right) \sim \int_0^1 ds \left[\frac{m}{2} \left(\frac{dq}{ds} \right)^2 - V(q(s)) \right] \quad (8.2.15)$$

konvergiert. Dieses Integral beschreibt genau die klassische Wirkung eines Teilchens (mit Masse m), das sich auf diesem Pfad bewegt, denn der Integrand ist gerade die Lagrange-funktion

$$L(q(s), \dot{q}(s)) = \frac{m}{2} \left(\frac{dq}{ds} \right)^2 - V(q(s)) , \quad (8.2.16)$$

deren Wirkung durch

$$S[q(s)] = \int_{s_0}^{s_1} ds L(q(s), \dot{q}(s)) \quad (8.2.17)$$

gegeben ist. Die Integrationen $dq_1 \cdots dq_n$ bedeuten einfach, dass wir über alle möglichen (stückweise linearen) Pfade integrieren, die q_0 und q miteinander verbinden. Im Limes $n \rightarrow \infty$ werden die verschiedenen stückweise geraden Teile immer kürzer, und wir können jeden stetigen Pfad von q_0 nach q auf diese Weise approximieren. Die obige Formel summiert also über alle möglichen Pfade, die zur Zeit $t = 0$ bei q_0 beginnen und zur Zeit t q erreichen. Die verschiedenen Pfade werden dabei durch den Phasenfaktor

$$\exp \left[i \frac{S[q(s)]}{\hbar} \right] \quad (8.2.18)$$

gewichtet. Formal schreibt man daher den Zeitentwicklungskern als

$$K(t, q, q_0) = C \int_{q(0)=q_0}^{q(t)=q} \mathcal{D}q e^{iS[q]/\hbar} , \quad (8.2.19)$$

wobei C der formale Ausdruck

$$C = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \epsilon} \right)^{\frac{n}{2}} \quad (8.2.20)$$

ist. Hierbei steht $C \cdot \mathcal{D}q$ gerade für den Limes des Integrals von (8.2.14) für $n \rightarrow \infty$. Da das unendliche Produkt von Lebesgue Massen $\prod dq_j$ kein Mass ist, hat $\mathcal{D}q$ keine direkte mathematische Bedeutung, und man sollte diese Formel immer als durch (8.2.14) definiert verstehen (so wie das Riemannsche Integral ja auch als Limes der Riemann'schen Summe definiert ist). In vielen Fällen ist das Integral oft (formal) divergent; typischerweise

wird jedoch das Konvergenzverhalten verbessert, wenn man Wick-rotiert und mit einer Euklidischen Wirkung arbeitet.

Die wichtige Bedeutung der Pfadintegralformulierung besteht nicht so sehr darin, dass sie eine effiziente Methode beschreibt, die Quantenmechanik tatsächlich zu lösen. Vielmehr suggeriert sie eine Interpretation der Quantenmechanik als Summe über klassische Trajektorien. Dies ist von konzeptionellem Interesse und ermöglicht einem oftmals, gute quasiklassische Approximationen der Quantenmechanik zu finden. Ausserdem spielt die Pfadintegralbeschreibung für die moderne Formulierung der Quantenfeldtheorie eine wichtige Rolle.

Zum Beispiel kann man im Rahmen der Pfadintegralbeschreibung den klassischen Limes der Quantenmechanik gut verstehen. Wie wir schon manchmal gesehen haben, entspricht der klassische Limes dem formalen Limes $\hbar \rightarrow 0$. In diesem Limes oszilliert der Integrand von (8.2.19) immer stärker; wie bei der üblichen Methode der stationären Phase tragen dann tatsächlich nur jene Pfade zum Pfadintegral bei, für die der Exponent stationär ist. Da der Exponent gerade die Wirkung beschreibt, tragen also nur die Extrema der Wirkung zum Pfadintegral bei: das sind aber nach dem Extremalprinzip der Mechanik gerade die klassischen Bahnen (also die Lösungen der Euler-Lagrange Gleichung)! Im klassischen Limes lokalisiert sich also das Pfadintegral gerade auf die klassischen Bahnen.

8.3 Der harmonische Oszillator

Zum Abschluss wollen wir noch ein einfaches Beispiel in diesem Rahmen berechnen, den harmonischen Oszillator. Wir betrachten ein Teilchen mit Masse m in einem Oszillator mit Kreisfrequenz ω ; die zugehörige Lagrangefunktion ist also

$$L(q, \dot{q}) = \frac{m}{2} (\dot{q}^2 - \omega^2 q^2) . \quad (8.3.1)$$

Auf einer stückweise geraden Kurve ist dann die klassische Wirkung gerade

$$S[q] = \frac{m}{2} \sum_{j=0}^{n-1} \left[\frac{1}{\epsilon} (q_{j+1} - q_j)^2 - \epsilon \omega^2 q_j^2 \right] . \quad (8.3.2)$$

Für das Folgende ist es bequem, die $(n-1)$ -dimensionalen Vektoren einzuführen,

$$\xi = (q_{n-1}, q_{n-2}, \dots, q_1) , \quad \eta = (q, \underbrace{0, \dots, 0}_{n-3}, q_0) . \quad (8.3.3)$$

In dieser Notation kann man dann die Wirkung als

$$S(\xi, \eta) = \frac{m}{2} \left[\frac{1}{\epsilon} (\eta, \eta) + \frac{1}{\epsilon} (\xi, C \xi) - \frac{2}{\epsilon} (\xi, \eta) - \epsilon \omega^2 q_0^2 \right] \quad (8.3.4)$$

schreiben. Hierbei ist C die quadratische $(n-1) \times (n-1)$ Matrix

$$C = \Delta - \epsilon^2 \omega^2 \mathbf{1}_{n-1} , \quad (8.3.5)$$

wobei die Matrix Δ '2'en auf der Diagonalen, und '-1'en auf den beiden Nebendiagonalen hat. Die Matrix Δ hat eine einfache Interpretation: sie wirkt gerade wie die diskretisierte zweite Ableitung auf dem Intervall.

Der Zeitentwicklungskern ist jetzt einfach das Gaussche Integral

$$K(t, q, q_0) = \lim_{n \rightarrow \infty} \int d^{(n-1)}\xi \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \epsilon} \right)^{\frac{n}{2}} e^{\frac{i}{\hbar} S(\xi, \eta)} , \quad (8.3.6)$$

wobei $S(\xi, \eta)$ durch (8.3.4) definiert ist. Als Funktion der Integrationsvariablen besitzt $S(\xi, \eta)$ ein Extremum bei

$$\left. \frac{\delta S}{\delta \xi} \right|_{\xi=\xi_{\text{cl}}} = 0 \quad \iff \quad C \xi_{\text{cl}} = \eta . \quad (8.3.7)$$

Wir entwickeln die Wirkung um dieses Extremum und erhalten

$$S(\xi_{\text{cl}} + \xi, \eta) = S(\xi_{\text{cl}}, \eta) + \frac{m}{2\epsilon} (\xi, C\xi) , \quad S(\xi_{\text{cl}}, \eta) = \frac{m}{2\epsilon} ((\eta, \eta) - (\eta, C^{-1}\eta) - \omega^2 \epsilon^2 q_0^2) , \quad (8.3.8)$$

da die Extremalbedingung gerade die Terme linear in ξ entfernt. Nun benützen wir die wichtige Formel (eine einfache Verallgemeinerung der üblichen Gausschen Integrationsformel)

$$\int d^p \xi e^{-\frac{1}{2}(\xi, B\xi)} = \frac{(2\pi)^{p/2}}{\sqrt{\det(B)}} , \quad (8.3.9)$$

wobei B eine beliebige $p \times p$ Matrix mit positivem Realteil ist. Damit erhält man für den Zeitentwicklungskern

$$K(t, q, q_0) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sqrt{\frac{m}{2\pi i \hbar}} \frac{1}{\sqrt{\epsilon \det(C)}} e^{iS(\xi_{\text{cl}}, \eta)/\hbar} . \quad (8.3.10)$$

Es bleibt, die Determinante von C , sowie das Matrixelement $(\eta, C^{-1}\eta)$ zu berechnen. Für die Determinante von C beobachten wir, dass C die Form

$$C = \begin{pmatrix} \mu & -1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ -1 & \mu & -1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & -1 & \mu & -1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & -1 & \mu & -1 & \dots \\ \vdots & \vdots & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -1 & \mu \end{pmatrix} , \quad \mu = 2 - \epsilon^2 \omega^2 \quad (8.3.11)$$

hat. Wir bezeichnen die Determinante einer solchen $p \times p$ Matrix durch d_p . Entwickeln nach der ersten Reihe führt auf die Rekursionsrelation

$$d_p = \mu d_{p-1} - d_{p-2} . \quad (8.3.12)$$

Ausserdem haben wir den Rekursionsanfang $d_1 = \mu$ und $d_0 = 1$. Es ist nicht schwer, diese Rekursion zu lösen und man findet

$$\det(C) = d_{n-1} = \frac{\sin(\frac{1}{2}n\beta)}{\sin(\frac{1}{2}\beta)}, \quad \text{wobei} \quad \cos \frac{\beta}{2} = \frac{\mu}{2}. \quad (8.3.13)$$

Nun entwickeln wir das Resultat für kleine ϵ ; da $\mu = 2 - \epsilon^2 \omega^2$ gilt

$$\cos \frac{\beta}{2} = 1 - \frac{1}{2}(\epsilon \omega)^2 \quad (8.3.14)$$

und daher ist

$$e^{i\beta} = e^{2i\epsilon\omega} + \mathcal{O}(\epsilon^3). \quad (8.3.15)$$

Für kleine ϵ können wir also β durch $2\epsilon\omega$ ersetzen. Daher ist die Determinante von C für kleine ϵ einfach

$$\det(C) = \frac{\sin(n\epsilon\omega)}{\sin(\epsilon\omega)} + \mathcal{O}(1) = \frac{\sin \omega t}{\epsilon \omega} + \mathcal{O}(1). \quad (8.3.16)$$

Die Determinante divergiert also für $\epsilon \rightarrow 0$; diese Divergenz wird aber durch den Faktor von ϵ in (8.3.10) entfernt.

Es bleibt das Matrixelement $(\eta, C^{-1}\eta)$ der klassischen Wirkung zu berechnen. Da nur der erste und letzte Eintrag von η von Null verschieden sind, tragen nur die Eckelemente von C^{-1} bei, die wegen der üblichen Inversenformel die Form

$$C^{-1} = \frac{1}{d_{n-1}} \begin{pmatrix} d_{n-2} & \cdots & 1 \\ \cdot & \cdots & \cdot \\ 1 & \cdots & d_{n-2} \end{pmatrix} \quad (8.3.17)$$

haben. Das Verhältnis der Determinanten d_{n-1} und d_{n-2} ist dabei

$$\frac{d_{n-2}}{d_{n-1}} = 1 - \epsilon \omega \cot(\omega t) + \mathcal{O}(\epsilon^2). \quad (8.3.18)$$

Einsetzen dieser Identitäten in (8.3.10) führt dann schliesslich zu

$$K(t, q, q_0) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi i \hbar \sin(\omega t)}} \exp \left[\frac{im\omega}{2\hbar} \left((q^2 + q_0^2) \cot(\omega t) - \frac{2q q_0}{\sin(\omega t)} \right) \right]. \quad (8.3.19)$$

Man rechnet leicht nach, dass diese Funktion die Schrödingergleichung (8.1.13) erfüllt. Weiterhin sieht man direkt, dass für $t \rightarrow 0$ die obige Formel sich zum Zeitentwicklungskern (8.1.16) der freien Theorie vereinfacht — dies impliziert daher sofort, dass (8.3.19) die richtige Deltafunktion-Anfangsbedingung (8.1.14) erfüllt. Unsere Rechnung (und insbesondere die Normierung — siehe die Fussnote in Kapitel 8.2.1) war also richtig!

Man beobachtet, dass der Zeitentwicklungskern nicht für alle q, q_0 und t definiert ist. Dieses Problem kann man aber durch Verschmieren mit einem Wellenpaket lösen. Insbesondere ist ja die Wellenfunktion zur Zeit t am Ort q einfach

$$\Psi(t, q) = \int dq_0 K(t, q, q_0) \Psi_0(0, q_0), \quad (8.3.20)$$

und für geeignete Anfangsbedingungen Ψ_0 ist das Integral konvergent.

Literatur

- [S1] F. Schwabl, *Quantummechanik*, Springer.
- [S2] F. Schwabl, *Quantummechanik für Fortgeschrittene*, Springer.
- [Sa] J.J. Sakurai, *Advanced Quantum Mechanics*, Addison Wesley.
- [LL] L.D. Landau, E.M. Lifschitz, *Quantenmechanik III*, Harri Deutsch
- [M] A. Messiah, *Quantum Mechanics I & II*, North Holland.
- [H] K. Huang, *Statistical mechanics*, John Wiley & Sons.